

Messung optischer Konstanten reiner und mit Kohlenmonoxid belegter Nickelfilme

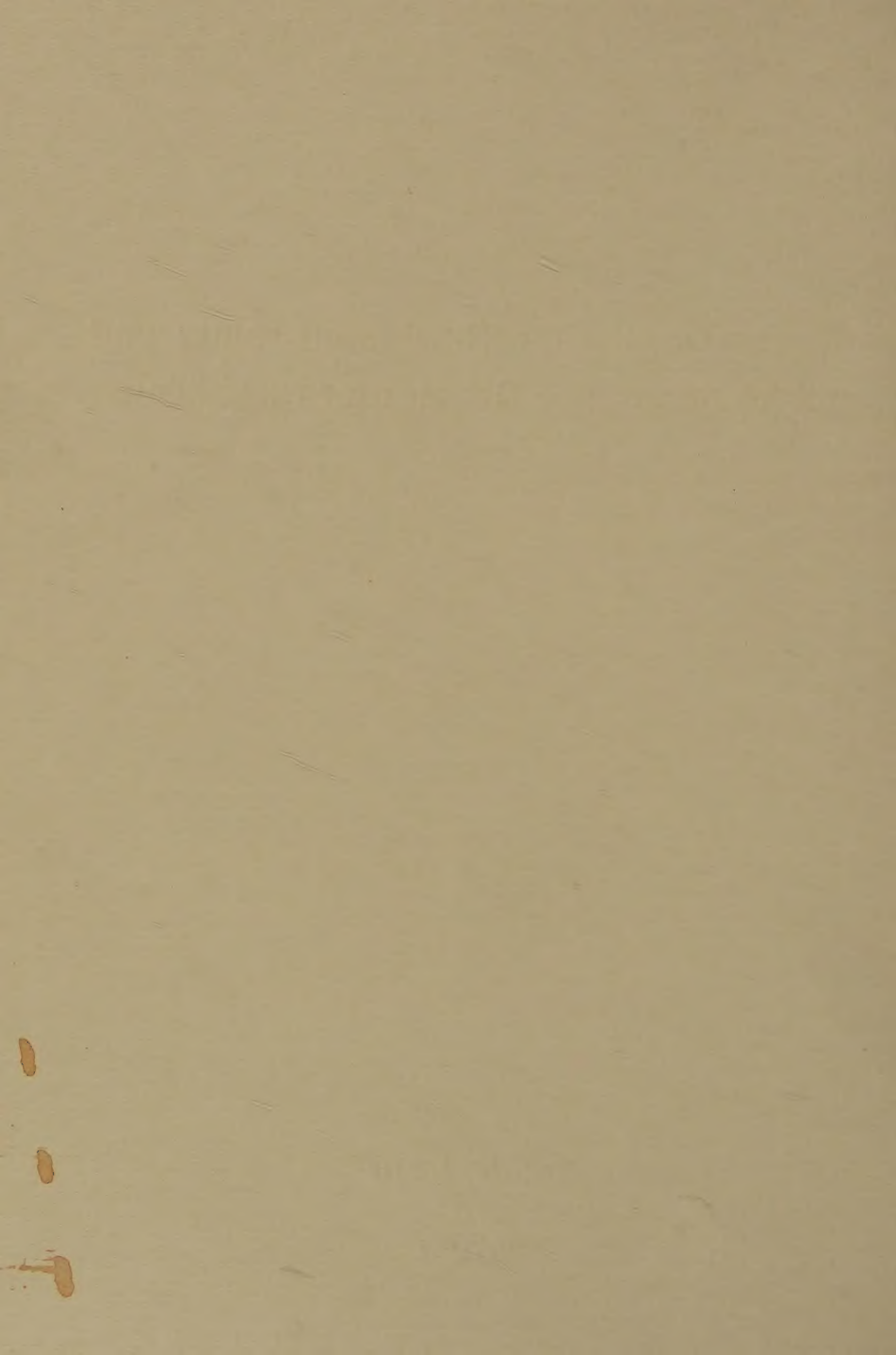
von

Siegfried J. Ritz

aus

Hof/Saale

1975



Messung optischer Konstanten reiner und mit Kohlenmonoxid belegter Nickelfilme

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Siegfried J. Ritz

aus

Hof/Saale

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Messung optischer Konstanten reiner und
mit Kohlenmonoxid belegter Mikelline

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

ist

Erhaltung des Vortrages



Tag der mündlichen Prüfung: 19. 6. 1975

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Behrens

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler

Erstgutachter

zwei

Nachgutachter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1971 bis Januar 1975 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Priv.Doz. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Ich danke Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge bei der experimentellen Durchführung und für seine Bemühungen bei der Deutung der Ergebnisse. Mein Dank gilt auch dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

	Literaturverzeichnis	4
1.	<u>Einleitung</u>	9
2.	<u>Versuchsanordnung</u>	11
2.1	Die Ultrahochvakuumapparatur	11
2.2	Die Meßzelle	13
2.3	Der Träger	13
2.4	Das Ellipsometer	16
3.	<u>Versuchsdurchführung</u>	18
3.1	Erzeugung des Ultrahochvakuaums	18
3.2	Aufdampfen und Tempern der Filme	18
3.3	Messung an unbelegten Filmen	20
3.4	Zugabe des Kohlenmonoxids	20
3.5	Bestimmung der Filmdicke	21
3.6	Das ellipsometrische Meßverfahren	21
3.61	Eichung des Monochromators	27
3.62	Eichung des Kompensators	27
3.63	Messung der optischen Konstanten des Trärglases	31
3.64	Ermittlung der Trägerlage	32
3.65	Spannungsdoppelbrechung	33
3.66	Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit	33
4.	<u>Ermittlung der optischen Konstanten</u> <u>n und K</u>	34
5.	<u>Theoretische Grundlagen (Drude-Lorentz-</u> <u>Theorie)</u>	37
6.	<u>Meßergebnisse und Diskussion</u>	40
6.1	Einfluß der Frequenz	43
6.2	Einfluß der Meßtemperatur	47
6.3	Einfluß der Temperungstemperatur und der Schichtdicke	51
6.4	Vergleich mit photoelektrischen Messungen	60
6.5	Einfluß der CO-Belegung	64
7.	<u>Zusammenfassung</u>	69

Literaturverzeichnis

1. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Band I, Stuttgart 1950,
S. 13 ff
2. Z. Bastl
Surf. Science 22 (1970) 465
3. J.W. Geus
in I.R. Anderson (Hrsg.): Chemisorption and Reaction
on Metallic Films, Vol. 1, New York 1971, S. 327 ff
4. W.M.H. Sachtler und G.I.H. Dorgelo
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 25 (1960) 69
5. R. Suhrmann
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60 (1956) 804
6. G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1970
7. G. Wedler und M. Fouad
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 40 (1964) 1
8. G. Wedler und P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1537
9. P. Wißmann
Thin Solid Films 6 (1970) R 67
10. R. Suhrmann, G. Gerdes und G. Wedler
Z. Naturforsch. 18a (1963) 1208
11. G. Wedler, Ch. Wölfig und P. Wißmann
Surf. Science 24 (1971) 302
12. H. Reichenberger
Dissertation 1970, Universität Erlangen
13. H. Papp
Dissertation 1972, Universität Erlangen
14. J. Bagg, F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1071
15. D.F. Klemperer und F.C. Stone
Proc. Roy. Soc. (London) A 243 (1957) 375
16. J.T. Yates und T.E. Madey
J. Chem. Physics 54 (1971) 4969

17. J. Lapujoulade
J. Chim. Physique 68 (1971) 73
18. P. Drude
Ann. Phys. 39 (1890) 481
19. P. Drude
Ann. Phys. 272 (1889) 532
20. A.B. Winterbottom
Optical Studies of Metal Surfaces, The Royal Norwegian
Scientific Society, Report No 1, 1955
21. H. Mayer, B. Hietel
Optical Properties and Electronic Structure of Metals
and Alloys, ed. F. Abelis (North-Holland, Amsterdam)
S. 47
22. P. N. Butcher
Proc. Phys. Soc. (London) A 64 (1951) 765
23. H. Ehrenreich, H.R. Philipp
Phys. Rev. 128 (1962) 1622
24. B.R. Cooper, H. Ehrenreich
Phys. Rev. 138 (1965) A 494
25. J.N. Hodgson
J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 2175
26. E. Menzel, J. Gebhart
Z. Physik 168 (1962) 392
27. G. Grass
Z. Metallkunde 45 (1954) 538
28. H. Ehrenreich, H.R. Philipp, D.J. Olechna
Phys. Rev. 131 (1963) 2469
29. M. Otter
Z. Physik 161 (1961) 163
30. W. Flechsig
Z. Physik 162 (1961) 570
31. W. Flechsig
Z. Physik 170 (1962) 176
32. W. Flechsig
Z. Physik 176 (1963) 380
33. W. Flechsig
Z. Physik 191 (1966) 423

34. W. Flechsig
Z. Physik 200 (1966) 304
35. W. Wiebauer
Dissertation Universität Erlangen 1974
36. H. Wenzel
Dissertation TU Hannover 1968
37. Ch. Wölfling
Diplomarbeit TU Hannover 1964
38. R.E. Hummel
Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen,
Springer-Verlag 1971 S.95 ff
39. F. Kohlrausch
Praktische Physik, Band II, Stuttgart 1962,
S. 23
40. H.G. Kock
Diplomarbeit TU Hannover 1964
41. F. Umland
Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern
Che 5.2 - 5 S. 467
42. Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, Berlin 1964 S. 321
43. F.L. Crackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg
J. Research Natl. Bureau of Standards Vol. 67 A 1963
No 4
44. M. Born
Optik, Springer-Verlag, 1965 S. 21 ff
45. A. Rothen
General Theory and Operating Instructions for the
Ellipsometer
Rudolph and Sons Inc., 1958
46. H. Simon, R. Suhrmann
Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen
Springer-Verlag Berlin 1958, S. 464 ff.
47. R.W. Pohl
Optik, Springer-Verlag Bd. III S.

48. Bergmann-Schäfer
Optik, Bd. III S. 540 ff, S. 450 ff.
49. J.C. Slater
Insulators, Semiconductors and Metals
Internat. Series in Pure and Appl. Physics Vol. 3
p. 113 ff.
50. F. Abeles
Optical Properties of Solids, North-Holland 1972
51. Natl. Bur. Standards Circ. No 485 (1950)
52. S. Roberts
Phys. Rev. 114 (1959) 104
53. A.V. Gold
J. Appl. Phys. 39 (1968) 768
54. M. Otter
Z. Physik 161 (1961) 539
55. G. Krause, G. Mayer
Z. Physik 169 (1962) 511
56. J.P. Marton, M. Schlesinger
J. Appl. Phys. 40 (1969) 4529 No 11
57. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Band II, Stuttgart 1955
S. 178 ff.
58. S.R. Nagel, S.E. Schnatterly
Phys. Rev. B 9 (1974) 1299 No 4
59. R. Gerdes
Dissertation TU Hannover 1963
60. P. Wißmann
Springer Tracts in Modern Physics 1975,
im Druck
61. C.A. Fenstermaker, F.L. Mc Crackin
Surf. Science 16 (1969) 85
62. O. Hunderi
Phys. Rev. B (1972) 3419
63. O.S. Heavens
Optical Properties of Thin Solid Films
(Butterworths, London 1955) Chap. 6, p. 177

64. G. A. Bootsma, F. Meyer
Surf. Science 14 (1969) 52
65. R.W. Pohl
Elektrizitätslehre, Springer-Verlag Bd. II S. 159 ff.
66. E.A. Moelwyn- Hughes
Phys. Chem., Georg Thieme Verlag 1970, S. 206
67. F. Meyer, G.A. Bootsma
Surf. Science 27 (1971) 88
68. F. Meyer, M.J. Sparnaay
Symp. Faraday Society, 1970 No 4 S. 17
69. F. Meyer, J.M. Morabito
J. Phys. Chem. 75 (1971) 2922 No 19
70. Z. Bastl
Surf. Science 30 (1972) 245
71. G. Joos, A. Klopfer

Z. Physik 138 (1954) 251
72. K.H. Johnson
Energy Bands in Metals and Alloys, Gordon and Breach
1968, New York
73. T. Muto
Sci. Pap., Inst. Chem. Phys., Tokyo, 27 (1935) 179
74. Ch. Wölfig
Dissertation TU Hannover 1967

1. Einleitung

Zur Untersuchung der Primärprozesse bei der heterogenen Katalyse spielt die Adsorption von Gasen an Metallen eine wichtige Rolle. Um die gemessenen Adsorptionseffekte richtig deuten zu können, benötigt man eine genaue Kenntnis der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des betreffenden Adsorbens. Da bereits kleinste Verunreinigungen im Volumen und an der Oberfläche diese Eigenschaften erheblich verändern können, hat es sich bei experimentellen Untersuchungen bewährt, saubere Oberflächen durch Aufdampfen dünner Schichten im Ultrahochvakuum herzustellen¹.

In den vergangenen Jahren sind solche Untersuchungen insbesondere an den katalytisch interessanten Nickelfilmen ausgeführt worden. Die Filme wurden unter verschiedensten Bedingungen erzeugt. Als Meßgrößen dienten unter anderem der elektrische Widerstand²⁻⁷, Röntgen-^{8,9} und Elektronenbeugung¹⁰, Austrittspotential¹¹, Thermokraft¹², Adsorptionswärmen¹³⁻¹⁵ oder die Desorptionsspektren^{13,16,17}.

Als weitere Meßmethode, die einerseits zusätzliche Information über das Adsorptionssystem liefern kann und andererseits im engen Zusammenhang mit den elektrischen und photoelektrischen Messungen steht, bietet sich die Ellipsometrie an. Daß die ellipsometrisch bestimmten optischen Konstanten bei Metallen sehr empfindlich auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Oberfläche oder oberflächennaher Bereiche reagieren, ist schon seit den grundlegenden Arbeiten von Rayleigh und Drude¹⁸⁻²⁰ bekannt. In der Folgezeit wurden daher viele Metalle vor allem Na²¹, K²², Ag²³, Au^{24,25} und Cu²³, aber auch die Übergangsmetalle Fe²⁶, Co²⁷ und Ni²⁸ in Hinblick auf die optischen Konstanten unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine theoretische Beschreibung der Ergebnisse wesentlich vom untersuchten

Frequenzbereich abhängt und eine Deutung über die klassische Drude-Theorie des freien Elektronengases im Infraroten bei den Alkali-²⁹ und Edelmetallen³⁰ zum Teil möglich ist. Bei den Übergangsmetallen stößt jedoch wegen der komplizierten Bandstruktur diese Deutungsmöglichkeit auf erhebliche Schwierigkeiten. Es fehlt daher nicht an Versuchen in der Literatur, neue Wege und Möglichkeiten zum Verständnis der optischen Konstanten dünner Filme bei Übergangsmetallen aufzuzeigen³¹⁻³⁴. Allerdings ist eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Theorie bisher noch nicht gefallen. Dies mag zum Teil wohl daran liegen, daß ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeiten infolge der verschiedenen oder auch undefinierten Versuchsbedingungen erheblich erschwert wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher in erster Linie die optischen Konstanten reiner Nickelfilme in Abhängigkeit von den Parametern Wellenlänge, Meßtemperatur, Temperungstemperatur und Schichtdicke unter sorgfältiger Konstanthaltung aller übrigen Parameter im Ultrahochvakuum zu messen. Darüber hinaus sollte der Einfluß der Gasadsorption auf die optischen Konstanten studiert werden. Als System wurde dabei Ni/CO gewählt, da hier bereits ausführliche Messungen anderer physikalisch-chemischer Effekte unter ähnlichen Bedingungen von anderen Autoren^{7,35,36} durchgeführt wurden, so daß insbesondere ein Vergleich mit Widerstandsmessungen möglich war. Da auch die Struktur solcher auf Glasträger aufgedampfter Nickelfilme sehr genau bekannt ist^{8,10}, läßt sich die Anwendbarkeit verschiedener in der Literatur diskutierter Modellvorstellungen nachprüfen.

2. Versuchsanordnung

Der Meßplatz besteht aus einem fahrbaren Pumpstand, einem Ellipsometer mit Lichtquelle und Photomultiplier und Geräten zur Aufzeichnung des Filmwiderstandes und der Filmtemperatur.

2.1 Die Ultrahochvakuumapparatur

Die Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung der UHV-Apparatur, mit der es möglich ist, die zur Herstellung sauberer Metallfilme erforderlichen Drucke von 3 bis $4 \cdot 10^{-10}$ Torr zu erzeugen. Sie gleicht im Prinzip bereits früher beschriebenen Apparaturen³⁷.

Der gesamte Pumpstand ist auf Eisenschienen fahrbar montiert, so daß der langwierige Ausheizprozeß außerhalb des Ellipsometers erfolgen kann. Ist das Ultrahochvakuum erzeugt, so wird der Pumpstand soweit in das Ellipsometer hineingefahren, daß der Lichtstrahl am Träger der Zelle unter einem Winkel³⁸ von 70° in das Beobachtungsteleskop gelangen kann. Da dies aber für jeden Versuch nur mit Hilfe einer Nachjustierung gewährleistet werden kann, muß die Meßzelle sowohl um eine vertikale als auch um eine horizontale Achse drehbar sein. Deshalb wurde die Zelle kardänisch an einem Eisenträger befestigt und über einem Metallbalg mit dem Vakuumsystem verbunden. Durch diese Konstruktion war es möglich, eine Feinjustierung der Zelle innerhalb von 2° bis 3° vorzunehmen. Um Erschütterungen der Zelle, die während der Messung - infolge des "Schlagens" des Quecksilbers in den Diffusionspumpen - auftraten herabzusetzen, wurde der Eisenträger nach dem Hineinfahren des Pumpstandes fest mit dem schweren Meßtisch verschraubt. Außerdem wurde die Zelle nach erfolgter Justierung mit einer weiteren Klammer, deren Länge über ein Gewinde verstellbar war, zusätzlich fixiert. Während der gesamten Messung blieb die Zelle fest im Strahlengang, so daß sich der Träger nicht mehr verstellen konnte.

2.2 Die Meßzelle

Die Meßzelle ist in Abb. 2,3 dargestellt. Sie besteht wie die Ultrahochvakuumapparatur aus Duran 50. Die Durchführungen zur Widerstands- und Temperaturmessung am Träger T erfolgen an den zwei- und dreipoligen Quetschfüßen Q_1 und Q_2 . Mit Hilfe der Halterung H wird die Zelle in die kardanische Aufhängevorrichtung eingesetzt.

Besonderer Wert wurde auf die Trägerkonstruktion verwendet. Der Träger T, auf welchem der zu untersuchende Film aufgedampft wird, kann von der Innenseite her über eine Art Dewargefäß D mit flüssigem Stickstoff eingekühlt werden. Nach dem Verdampfen des Stickstoffs kann der Film mittels einer zusätzlich anzubringenden Heizspirale und eines Kontaktthermometers nach Einfüllen einer geeigneten Flüssigkeit (z.B. Glyzerin) in den Stutzen D bis 473 K getempert werden, ohne den Pumpstand herauszufahren und damit die Justierung zu ändern.

Das Aufdampfen des Films erfolgte durch direktes Heizen einer Wendel W aus spektralreinen Nickeldraht ($\varnothing$ 0,5 mm bzw. 0,75 mm). Um die Abweichung der Filmdicke in der Trägermitte vom Rand kleiner als 10% zu halten, mußte ein Abstand zwischen T und W von mindestens 9 cm gewählt werden.

2.3 Der Träger

Er besteht aus einer 4 mm dicken, rechteckigen 41.54mm^2 großen Platte aus Wolframeinschmelzglas, das zur Messung des elektrischen Widerstandes und der Temperatur zusätzlich vier Wolframstifte enthält. Glasplatte und Wolframstifte wurden dann optisch plangeschliffen. An diesen angeschliffenen Stiften sind Zuleitungen aus Platin (1, 2, 5) bzw. Platin/10%-Rhodium (3, 4) angepunktet (Abb. 2). Die Widerstandsmessung erfolgte mit Hilfe der Vierpoltechnik³⁹, wobei die Stromzuführung über (1,2) gemessen wurde.

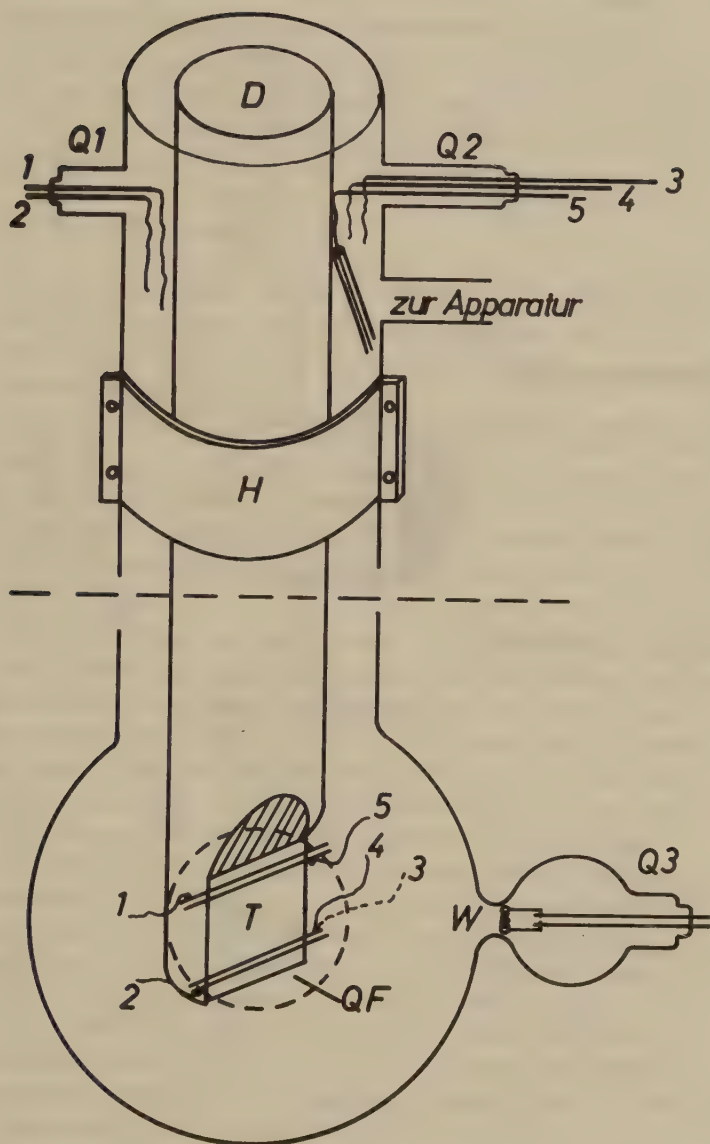


Abb. 2 Die Meßzelle

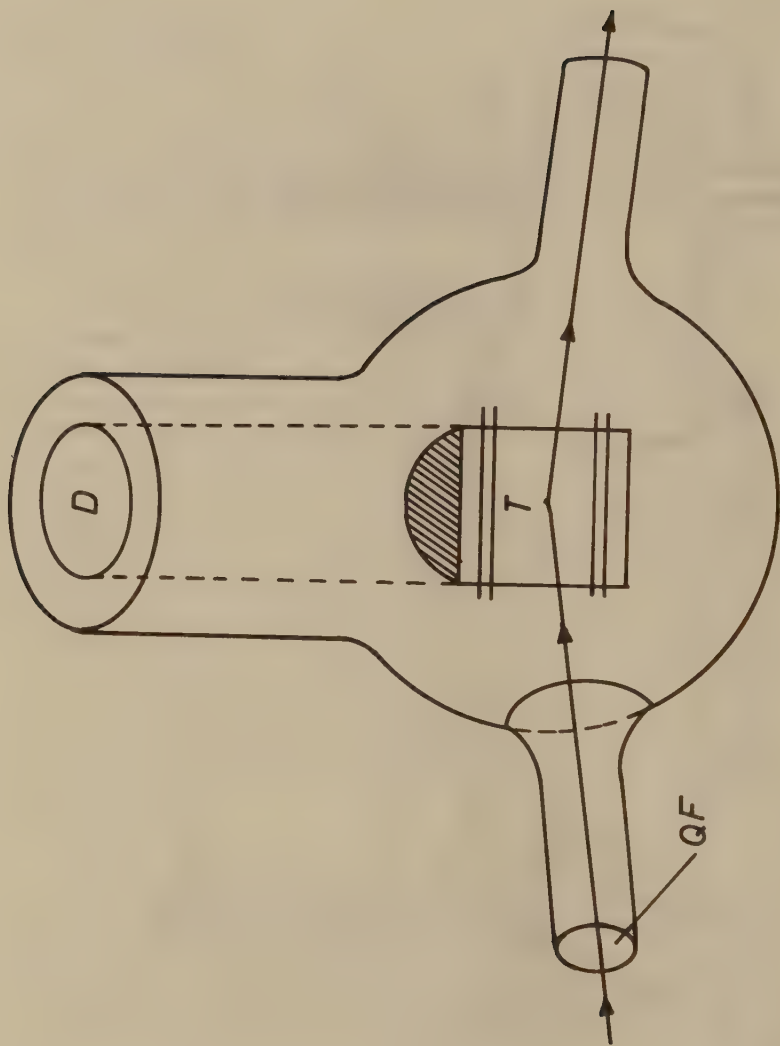


Abb. 3 Der Träger

Durch einen Umschalter ließ sich über (3, 4) zusätzlich mit dem Pt/Rh-Element die Trägertemperatur überprüfen.

Der Lichtstrahl trifft durch das Quarzfenster QF (Abb.3) auf den Film, wird dort unter 70° reflektiert und tritt durch ein zweites Quarzfenster, welches mit dem ersteren einen Winkel von ca. 140° bildet, wieder aus.

2.4 Das Ellipsometer

Zur Messung der optischen Konstanten n und K dient ein Dünnschichtellipsometer der Firma Rudolph Research U.S.A (Typ 43603 - 200 E). Der schematische Aufbau ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Die Basis ist so konstruiert, daß der Ellipsometerarm bezüglich des einfallenden Strahles fest, bezüglich des reflektierten Strahles aber beweglich angebracht ist. Die Winkeleinstellungen des Polarisators, Kompensators und Analysators lassen sich auf $\frac{1}{100}^{\circ}$ genau relativ zur Einfallsebene ablesen.

Als Lichtquelle diente eine stabilisierte Quecksilberhochdrucklampe St 75, der Firma Hanau-Quarzlampen, welche mit einem Stromkonstanter betrieben wurde. Diese Lampe wurde ausgewählt, um konstante Lichtintensität verbunden mit hoher Leuchtdichte und möglichst hoher Ausbeute im kurzwelligen UV zu erhalten. Zur Erhöhung der Lichtintensität des verwendeten Strahlenbündels wurde die Lampe in einem Metallkasten mit einem Aluminium-Reflektorspiegel eingebaut. Um Streulicht zu vermeiden, deckte man den Kasten zusätzlich mit schwarzen Tüchern ab. Das erzeugte Licht verläßt das Lampengehäuse über eine Quarzlinse, tritt in den Monochromator M (Fa. C. Leiss) ein, wird dort durch ein Suprasilprisma in die einzelnen Spektrallinien des Quecksilbers zerlegt und gelangt als monochromatisches Licht über eine Rundblende ($\varnothing 0,5 \text{ mm}$) in den Kollimator Ko, aus welchem ein nahezu paralleles mono-

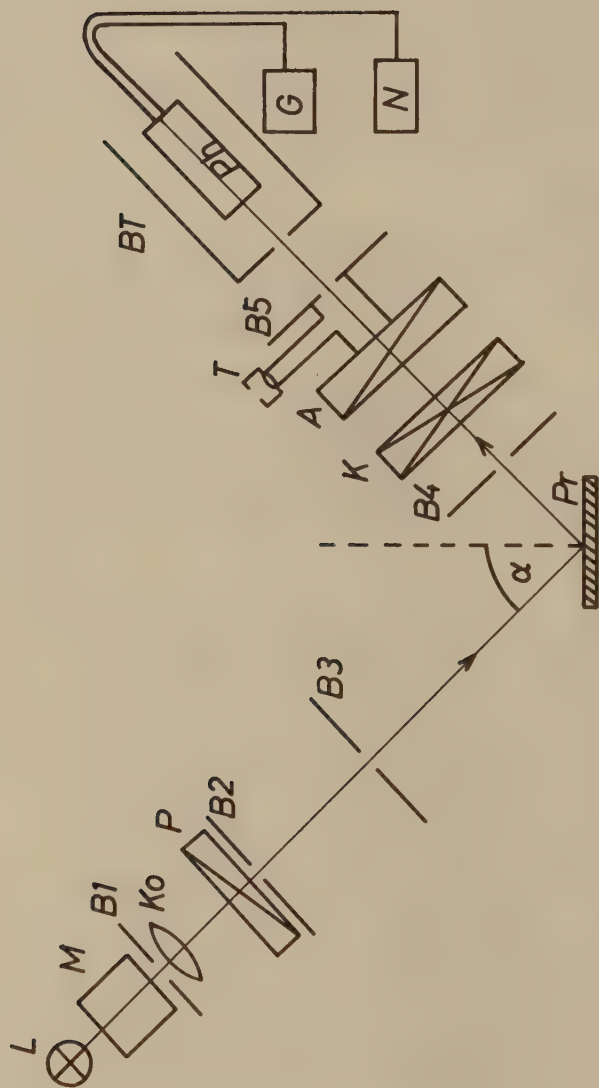


Abb.4 Schematische Darstellung des Ellipsometers

chromatisches Strahlenbündel von ca. 5 mm Durchmesser austritt (Abb. 4). Durch den Polarisator P wird das Licht linear polarisiert. Eine Blende B3 verhindert den Eintritt des zweiten dazu senkrecht polarisierten Strahles aus dem Glan-Thompson-Prisma des Polarisators P auf die Probe Pr. Das an der Metallprobe Pr reflektierte Licht ist elliptisch polarisiert. Um Streulicht zu vermeiden und den Strahlendurchmesser zu begrenzen tritt das Licht nach Verlassen der Meßzelle zunächst durch eine Verschlussblende B4. Durch den Kompensator K wird das elliptisch polarisierte Licht wieder linear polarisiert. Den nachfolgenden Analysator stellt man so ein, daß am Galvanometer G ein Minimum angezeigt wird. Ein über den Photomultiplier angebrachter Blendentubus BT verhindert den Eintritt von Streulicht.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Erzeugung des Ultrahochvakuums

Das zur Herstellung reiner Filme benötigte Ultrahochvakuum wurde in der üblichen Weise⁴⁰ erreicht. Von entscheidender Bedeutung für Güte des Vakuums ist die Reinigung der Nickelwendel. Dazu dampft man in einem getrennten Kolben AK (Abb. 1) bei $7 \cdot 10^{-10}$ Torr und 293 K zunächst einen Vorfilm ab, und bringt dann die so gereinigte Wendel in die Zelle.

3.2 Aufdampfen und Tempern der Filme

Die auf diese Art vorgereinigte Wendel wird in der Hauptzelle erneut geglüht und zwar solange, daß nahe der Abdampfstromstärke und bei Raumtemperatur der Druck unter $1 \cdot 10^{-9}$ Torr absinkt. Das Abdampfen erfolgt dann bei 77 K und $3 \cdot 10^{-10}$ Torr. Hierzu wird der Träger T über den Stützen D mit flüssigem Stickstoff gefüllt und durch Überprüfung der Zeitabhängigkeit des Filmwiderstandes die Aufdampfgeschwindigkeit auf 2 bis $8 \frac{\text{Å}}{\text{Min.}}$ eingeregelt. Nach Beendigung des Aufdampfens werden die Filme ca. eine 3/4 Stunde getempert.

Film Nr.	Schichtdicke μ	Aufdampfgeschw μ/min	Restgasdruck Torr	AT K	Bemerkung
1	55	2	$4 \cdot 10^{-10}$	77	
2	60	2	$4 \cdot 10^{-10}$	77	
3	63	3	$3 \cdot 10^{-10}$	77	
4	73	3	$3 \cdot 10^{-10}$	77	
5	110	2	$1 \cdot 10^{-9}$	343	CO-Adsorption durchgeführt
6	125	4	$1 \cdot 10^{-9}$	343	CO-Adsorption durchgeführt
7	135	4	$4 \cdot 10^{-10}$	77	Meßtemperaturab- hängigkeit untersucht
8	163	4	$3 \cdot 10^{-10}$	77	
9	198	4	$4 \cdot 10^{-10}$	77	Meßtemperaturab- hängigkeit untersucht
10	310	5	$5 \cdot 10^{-10}$	77	
11	320	6	$4 \cdot 10^{-10}$	77	
12	335	8	$5 \cdot 10^{-10}$	77	

Tab. 1: Herstellungsbedingungen der aufgedampften Nickelfilme

3.3 Messungen an unbelegten Filmen

Nachstehende Tabelle gibt die bei den hier beschriebenen Messungen verwendeten Temperungstemperaturen TT, Meßtemperaturen MT und die Temperaturbäder an.

<u>Temperungstemperatur</u>		<u>Meßtemperatur</u>	<u>Temperaturbad</u>
77 K	→	77 K	siedender Stickstoff
195 K	←	195 K	Trockeneis/
	↘		schmelzendes Azeton
298 K	→	273 K	schmelzendes Eis
373 K	←	353 K	Glyzerin
423 K	←	400 K	Glyzerin

Die Pfeile kennzeichnen den Ablauf der normalen Meßzyklen. Nach jeder Temperung wurde die Messung des Widerstandes und der optischen Konstanten mit dem Ellipsometer durchgeführt. Da sich das Meßprogramm bei einer Meßtemperatur bereits über eine Stunde hinzog (systematische Variation der Wellenlänge), erfolgte in dieser Zeit mehrfach eine Wiederholungsmessung, um einen eventuellen Gang der Meßdaten auf Grund einer Nachtemperung mit zu erfassen. Um den Einfluß der Meßtemperatur systematisch zu untersuchen, wurde in zwei Fällen (Film Nr. 7, 9 in Tab. 1) der ausgetemperte Film nochmals bei allen angegebenen Meßtemperaturen durchgemessen.

3.4 Zugabe des Kohlenmonoxids

In zwei Fällen wurden die Filme bei 343 K aufgedampft und bei 298 K mit CO belegt (Film Nr. 5, 6 in Tab. 1). Die Zugabe des Kohlenmonoxids erfolgte über den Ampullenrechen AR (Abb. 1) mit Hilfe von Zertrümmerungsventilen. Die einzelnen Ampullen waren zuvor in einer getrennten UHV-Apparatur mit chemisch reinem CO gefüllt worden.

Während der CO-Zugabe wurden die Diffusionspumpen und das Ionisationsmanometer IM durch zwei Schliffventile von

der Meßzelle MZ abgetrennt. Die genaue CO-Belegung des Films kann über eine Widerstandsmessung bestimmt werden, da die Widerstandsabhängigkeit von der Belegung im System Ni/CO sehr genau bekannt ist^{36,13}.

Nach einem im nächsten Abschnitt beschriebenen Verfahren werden nach jeder Gaszugabe die ellipsometrischen Daten ermittelt. Da die Änderungen der optischen Konstanten gegenüber Temperungseffekten sehr klein sind, war es nötig, als Adsorbens einen gut ausgetemperten und sehr sauberen Film zu verwenden. Deshalb wurden die Nickelfilme nicht wie früher bei 77 K, sondern bei 343 K aufgedampft.

3.5 Bestimmung der Filmdicke

Der Nickelfilm auf dem Träger wird mit ein paar Tropfen rauchender Salzsäure abgelöst. Die Nickelmenge bestimmt man dann nach einem photometrischen Verfahren⁴¹, das auf der Bildung eines stabilen Nickelkomplexes mit Dimethylglyoxim beruht. Bei genauem Einhalten der Arbeitsvorschriften ist es möglich noch Nickelmengen von 2 - 3 µg/ml nachzuweisen, sodaß eine Schichtdicke bis zu 10 Å erfaßt werden kann. Die Schichtdicke errechnet sich dann aus der Gleichung

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (3.1)$$

wobei m die Masse in g, A die Trägerfläche in cm² und $\rho = 8,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ die Dichte des kompakten Nickels⁴² bedeuten.

3.6 Das ellipsometrische Meßverfahren

Gemessen wird die Winkellage der Hauptachse β des elliptisch polarisierten Lichtes mit dem Kompensator und die Ellipsität ϵ mit dem Analysator (Abb. 5a). Um das verwendete Auswertverfahren zur Berechnung von n und K anwenden zu können, läßt man linear polarisiertes Licht unter einem Azimut von 45° bezogen auf EE¹ einfallen. Der Einfallswinkel beträgt

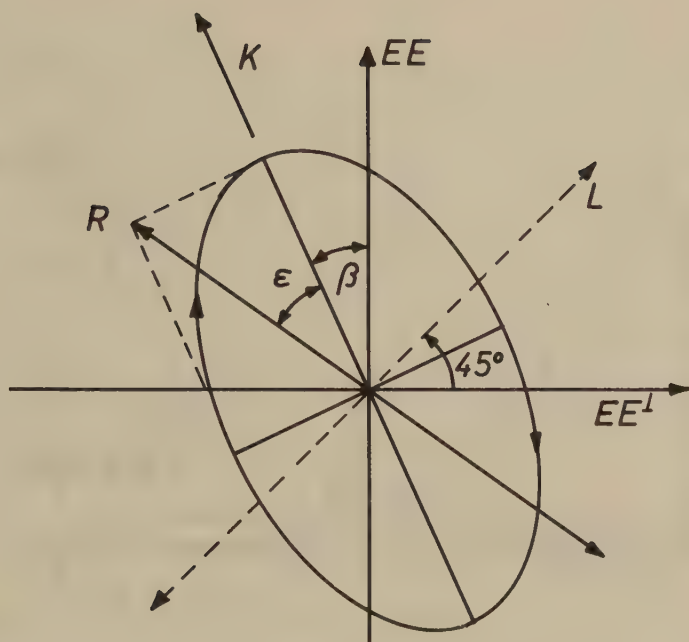


Abb. 5a

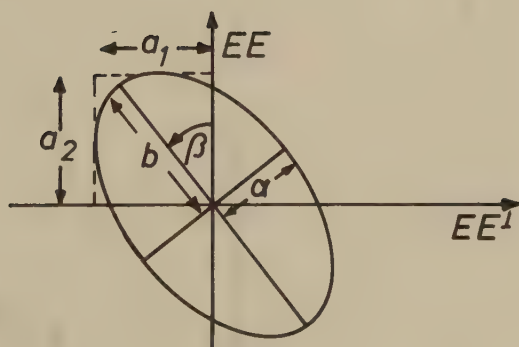


Abb. 5b

EE	Einfallsebene
EE [⊥]	Filmebene
K	Schnelle Achse des Kompensators
L	Einfallendes lin. pol. Licht
R	Resultierendes lin. pol. Licht

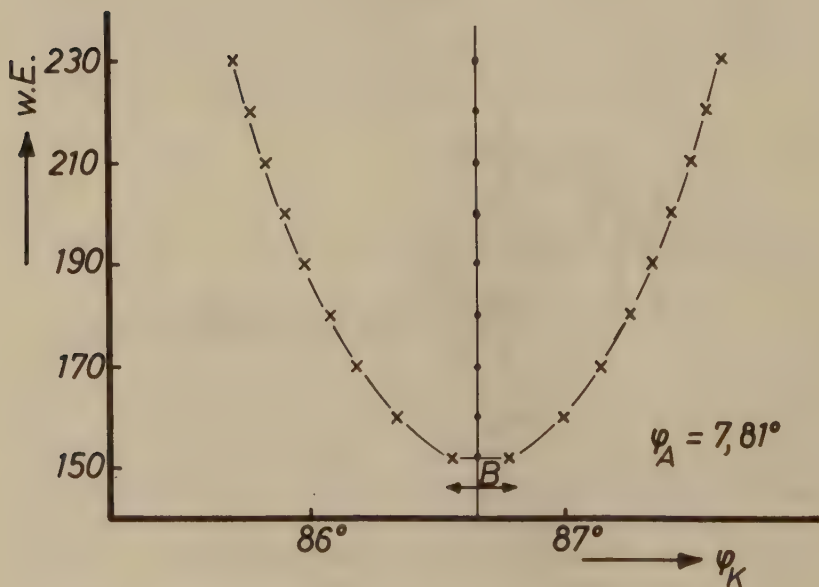
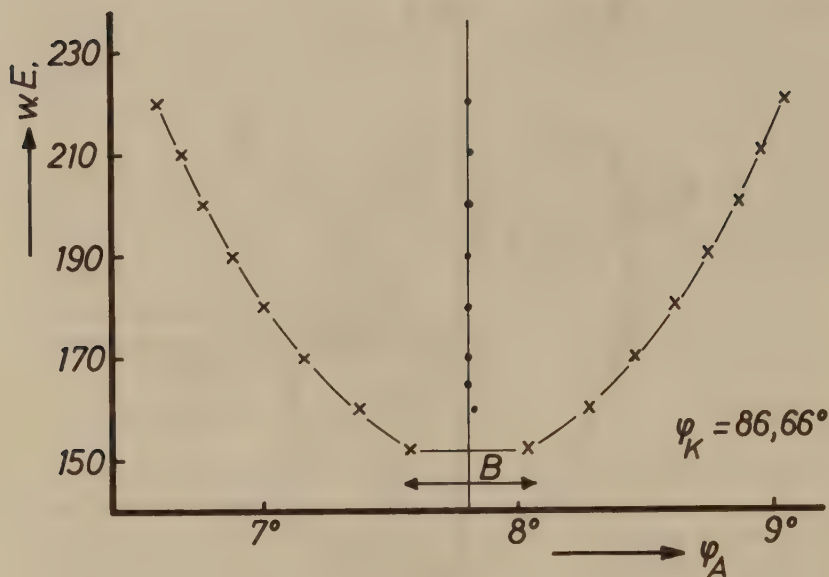


Abb. 6a, 6b Ermittlung des absoluten Minimums

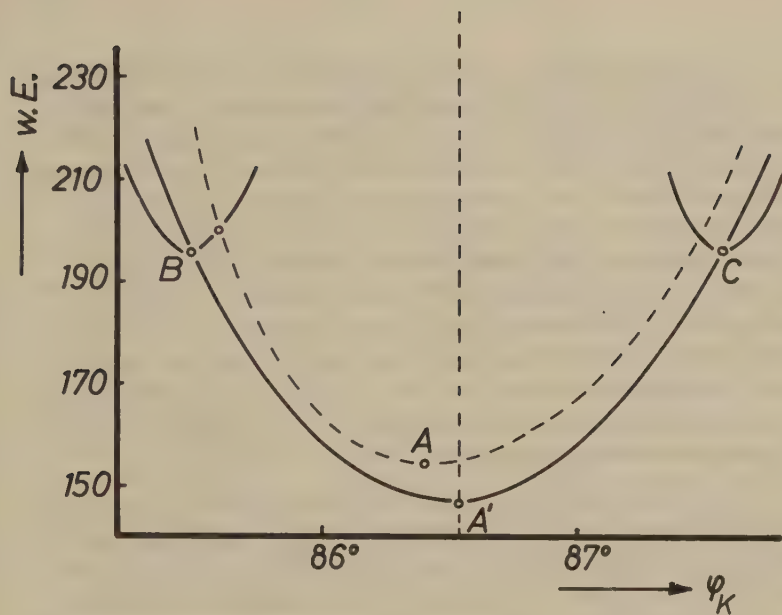


Abb.7 Bestimmung des absoluten Minimums

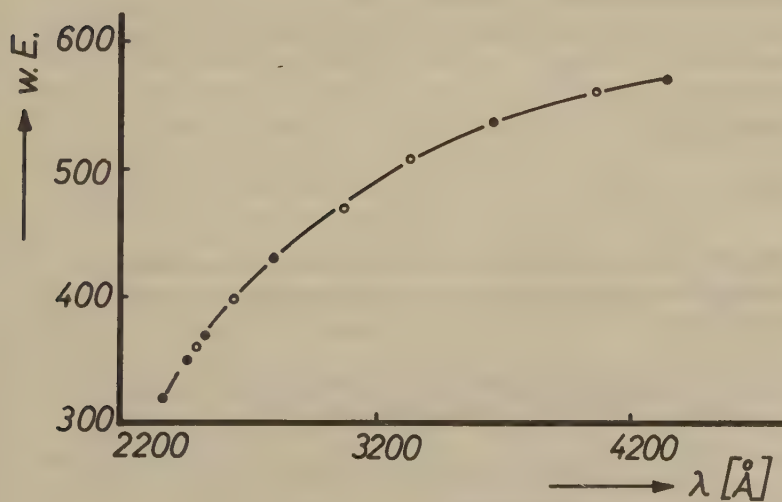


Abb. 8 Eichkurve des Monochromators

70° , da hier der gemessene Effekt und damit die Empfindlichkeit am größten ist. Zunächst muß der Kompensator K bei der verwendeten Wellenlänge λ auf eine Phasenverschiebung von 90° eingestellt sein, also als $\lambda/4$ -Plättchen wirken. Durch gleichzeitiges Verdrehen des Kompensators und Analysators stellt man das ungefähre absolute Minimum am Galvanometer ein. In den vier Quadranten des Kompensators und Analysators sind insgesamt 32 Stellungen möglich⁴³, doch ergaben die daraus berechneten n- und K-Werte nahezu denselben Betrag, was mehrfach überprüft wurde. Daher wurde bei den vorliegenden Messungen - das Hauptinteresse lag in der Ermittlung des Einflusses verschiedener Herstellungsparameter - die Auswertung nur für einen Quadranten durchgeführt.

In der Minimumsstellung zeigt die schnelle Achse des Kompensators in Richtung der Ellipsenhauptachse. Macht nun der Kompensator eine Phasenverschiebung von 90° , so entsteht daraus (Abb. 5a) linear polarisiertes Licht, dessen Polarisationsrichtung R durch den Analysator festgestellt wird. Aus dem Kompensatorwinkel erhält man β , aus der Differenz zwischen dem Analysatorwinkel und Kompensatorwinkel ϵ (bei einer Phasenverschiebung von 90°). Die Aussagen beziehen sich zunächst nur auf das Koordinatensystem K. Mit Hilfe der Transformationsgleichungen^{44,45}.

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{\operatorname{tg}(2\epsilon)}{\sin(2\beta)} \quad (3.2)$$

$$\sin(2\psi) = \frac{\sin(2\epsilon)}{\sin \Delta} \quad (3.3)$$

wird nun die Phasenverschiebung und das Amplitudenverhältnis auf das neue Koordinatensystem EE - $EE^\perp$ umgerechnet. Dabei gilt (Abb. 5b)

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\text{refl. Komponente parallel zu EE}}{\text{refl. Komponente senkrecht zu EE}} = \frac{a_2}{a_1} \quad (3.4)$$

$$\Delta = \Delta_{||} - \Delta_{\perp} \text{ relative Phasenverschiebung} \quad (3.5)$$

$\Delta_{||, \perp}$ absolute Phasenverschiebung bezüglich EE

Aus der relativen Phasenverschiebung Δ und dem Amplitudenverhältnis $\tan \psi$ relativ zum Koordinatensystem $EE-EE^\perp$ läßt sich n und K durch ein Iterationsverfahren berechnen (vergl. Abschnitt 4).

Bei der Durchführung von Probemessungen stellte sich heraus, daß das Minimum der Intensität bei einer Veränderung der Analysatorstellung bei festgehaltener Kompensatorstellung sehr ungenau festzulegen war. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß die Intensität sich in Minimumsnähe über einen Winkelbereich von $B = 0,5^\circ$ praktisch nicht ändert (Abb. 6a). Ein entsprechendes Ergebnis erhielt man bei Veränderung der Kompensatorstellung und festgehaltener Analysatorstellung; hier ergab sich $B = 0,3^\circ$ (Abb. 6b). Dies würde jedoch bei gleichzeitiger Einstellung des Kompensators und Analysators auf das absolute Minimum eine Meßungenauigkeit von mindestens $0,5^\circ$ bedeuten, was aber selbst bei reinen Filmen und erst recht bei Gaszugaben nicht toleriert werden konnte. Daher war es nötig das Meßverfahren zu ändern.

Dazu wurde nach Einstellung der ungefähren Minimumsstellung die gesamte Winkelabhängigkeit der Intensität sowohl bei Änderung des Analysators als auch des Polarisators aufgenommen. Es ergab sich in allen Fällen ein näherungsweise parabelförmiger Verlauf (Abb. 6a, 6b). Dabei ist das Wesentliche an beiden Kurven, daß die Meßwerte auf beiden Parabelästen symmetrisch zueinander liegen (auf $\frac{1}{100}^\circ$ genau). Das arithmetische Mittel kann mithin als sehr guter Wert für die Lage des Minimums genommen werden.

Man geht nun so vor, daß man ausgehend von dem ungefähr eingestellten absoluten Minimum A (Abb. 7) die Intensität durch Änderung der Kompensatorstellung um 50 Skalenteile (w.E.) erhöht und dann mit gleichzeitiger Variation von Analysator- und Kompensatorstellung die relative Minimumslage bei 200 w.E. bestimmt (Punkte B und C in Abb. 7). Von beiden nun am Kompensator abgelesenen Winkeln bildet man das arithmetische Mittel und stellt den Kompensator auf diesen Wert fest ein

(Punkt A' in Abb. 7). Nun verdreht man den Analysator wieder symmetrisch und erhält daraus den absoluten Minimumswert auch für den Analysator. Wie ausführliche Meßreihen an Nickelfilmen zeigten, funktioniert dieses Verfahren auf $\pm \frac{1}{100}^\circ$ genau. Voraussetzung dabei ist jedoch, daß einmal genügend Lichtintensität vorhanden ist (Vernachlässigung des Dunkelstromrauschens am Multiplier) und zum anderen diese Lichtintensität keine Schwankungen zeigt. Wie sich herausstellte, sind beide Bedingungen nur bei starken Linien (langwelliges UV, sichtbarer Bereich) erfüllt. Im kurzwelligen UV ist eine Zunahme der Ungenauigkeit auf ca. $\frac{1}{10}^\circ$ nicht zu vermeiden. Auch eine über eine Photozelle gesteuerte Rückkoppelung des Lampenstromes brachte keine nennenswerte Verbesserung. Daher wurde bei den Gasadsorptionsmessungen, bei denen es wegen der Kleinheit der Effekte auf eine hohe Meßgenauigkeit besonders ankam, nur die verhältnismäßig starke, grüne Linie des Quecksilbers ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$) verwendet.

3.61 Eichung des Monochromators

Zur Eichung des Monochromators wurde das Lampenspektrum aufgenommen und mit den in der Literatur⁴⁶ wiedergegebenen Spektren des Quecksilbers verglichen. Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der Stellung der Monochromatortrommel (w.E.) gegen die Wellenlänge λ . Bei den meisten Messungen wurden lediglich 6 Linien verwendet, die sich durch besonders hohe Intensität auszeichneten und die in Abb. 8 durch ausgefüllte Kreise gekennzeichnet sind.

3.62 Eichung des Kompensators

Bekanntlich⁴⁷ hängt die Phasenverschiebung, die ein Quarzkeilkompensator erzeugt, von der Dicke des verwendeten Quarzkeiles und der Wellenlänge des Lichtes ab. Da die Messung der optischen Konstanten in unserem Fall für eine bestimmte Wellenlänge jeweils eine Phasenverschiebung von 90° erfordert, muß

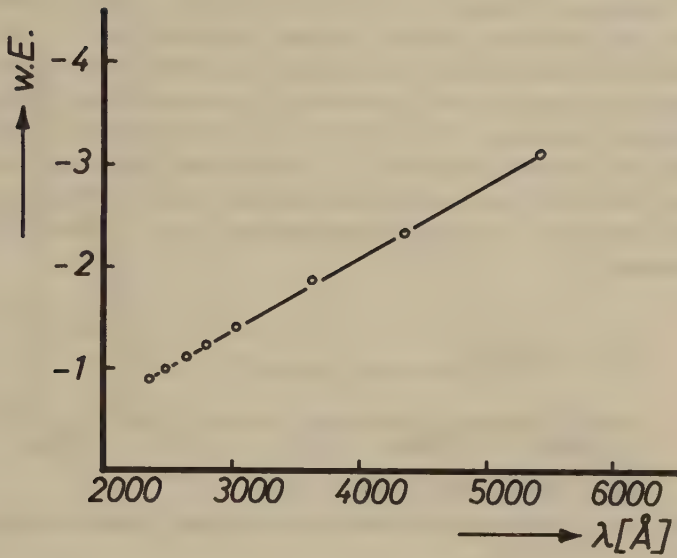


Abb.9 Eichkurve des Quarzkeilkompensators

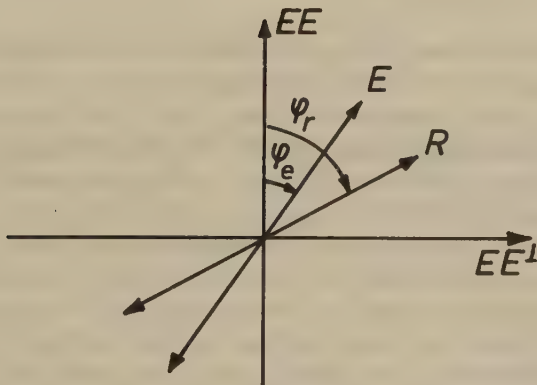


Abb.10 Drehung der Polarisationssebene bei Reflexion
an einem Isolator

die Kompensatortrommel zuerst geeicht werden. Dazu verwenden wir das Ellipsometer in der gleichen Anordnung wie in Abb. 4, jedoch jetzt ohne Probe und im direkten Strahlengang. Der Polarisator wird auf 45° eingestellt, der Analysator in dazu gekreuzter Stellung (135°). Ist I_0 die Intensität der vom Polarisator kommenden Welle, I die aus dem Analysator austretende, so erhält man, wenn ϕ der Winkel zwischen Polarisator und "schneller" Achse des Kompensators ist, folgenden Zusammenhang⁴⁸:

$$\frac{I}{I_0} = \alpha^2 \sin^2(2\phi) \quad (3.6)$$

mit $\alpha = \sin \frac{\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda} \quad (3.7)$

d = Dicke des Quarzkeiles

n_1, n_2 = Brechungsindizes für die beiden Hauptrichtungen des Kompensators

Bei gegebenen α -Wert (d = konst.) erhält man somit ein Intensitätsmaximum bei $\phi = 45^\circ$, für das gilt:

$$\frac{I}{I_0} = \alpha^2$$

Verändert man nun die Schichtdicke d des Quarzkeiles durch Drehen an der Kompensatortrommel bei $\phi = 45^\circ$, so ergibt sich bei einer Phasenverschiebung von $\Delta = 90^\circ$ ein Maximum des Galvanometerausschlages. Da die Kurve symmetrisch zum Maximum verläuft, läßt sich die zur festen Wellenlänge λ gehörende Einstellung der Kompensatortrommel für $\Delta = 90^\circ$ sehr genau ermitteln. Das Ergebnis der Wellenlängeneichung des Kompensators zeigt Abb. 9. Wie man erkennt, besteht zwischen den auf der Kompensatortrommel abgelesenen Werten, die zur Keildicke proportional sein sollten, und der Wellenlänge λ ein linearer Zusammenhang. Mit Hilfe dieser Eichkurve kann so bei jeder Wellenlänge der Kompensator neu auf die entsprechende 90° -Phasenverschiebung eingestellt werden.

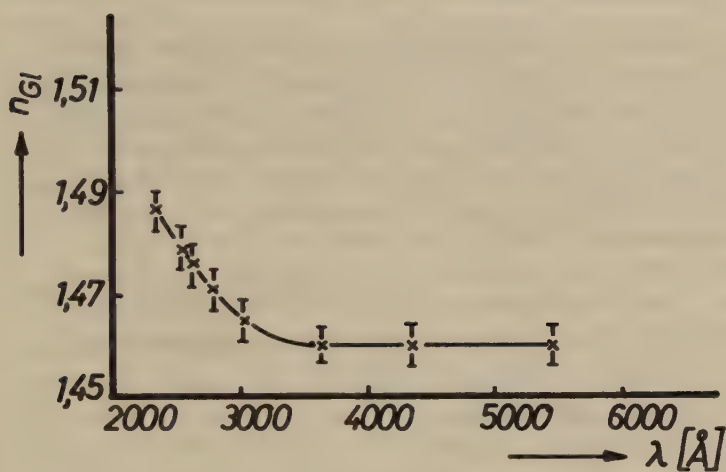


Abb.11 Dispersion von Duran 50

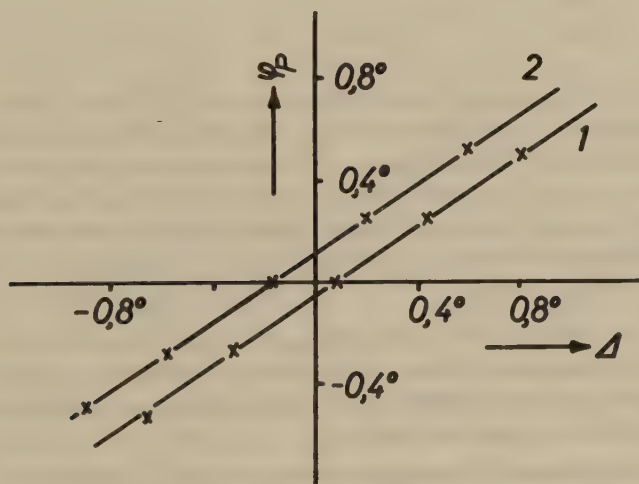


Abb.12 Ermittlung der Trägerlage

3.63 Messung der optischen Konstanten des Trägerglases

Bei der Berechnung der optischen Konstanten dünner Metallfilme muß der Brechungsindex der Glasunterlage in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt sein. Aus diesem Grunde wurden zunächst die optischen Konstanten des unbedampften Trägers bestimmt. Ausgewertet wurde mit Hilfe der Theorie über die Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht bei Reflexion an Isolatoren⁴⁸. Ist ϕ_e das Azimut des einfallenden linear polarisierten Lichtes (Abb. 10), ϕ_r das des reflektierten Lichtes, α der Einfallswinkel und β der Brechungswinkel, so ergibt sich nach den Fresnelformeln folgender Zusammenhang:

$$\operatorname{tg} \phi_r = - \operatorname{tg} \phi_e \cdot \frac{\cos(\alpha - \beta)}{\cos(\alpha + \beta)}$$

$$\text{oder } \cos \beta = \frac{c(a - 1)}{\sqrt{b^2(a + 1)^2 + c^2(a - 1)^2}}$$

$$\text{mit } a = \frac{\operatorname{tg} \phi_r}{\operatorname{tg} \phi_e} \quad b = \cos \alpha \quad c = \sin \alpha$$

Aus dem Brechungsgesetz von W. Snellius $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ läßt sich dann n berechnen. Zur Messung werden verschiedene ϕ_e ($30^\circ, 50^\circ$) bei festem $\alpha \approx 70^\circ$ herangezogen, wobei sich natürlich immer der gleiche n -Wert ergeben muß. Der Analysator wurde mit Hilfe des in Abb. 6a, 6b gezeigten symmetrischen Intensitätsverlaufs auf Auslöschung eingestellt (Genauigkeit $\frac{1}{100}^\circ$), was unmittelbar den ϕ_r -Wert liefert.

Die für das Glas ermittelten n_{Gl} -Werte sind in Abb. 11 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Man erkennt, daß sich eine Wellenlängenabhängigkeit zu höheren n_{Gl} -Werten erst unterhalb $3000 \text{ \AA}$ bemerkbar macht.

Die angegebenen Fehlerbalken haben folgende Ursache. Im plangeschliffenen Glasträger befinden sich winzige Gasblasen, die Lichtstreuung und Brechung verursachen und dadurch

n_{G1} stark verändern können. Bei Ausleuchtung einer anderen Trägerstelle ergeben sich daher auch etwas abweichende n_{G1} -Werte. Durch Messung von n_{G1} des ausgeheizten Trägers bei $5 \cdot 10^{-10}$ Torr und bei verschiedenen Temperaturen (77 K und 298 K) konnte innerhalb der aufgetragenen Fehlergrenzen keine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Trägertemperatur festgestellt werden. Ebenso hatte eine etwa vorhandene Spannungsdoppelbrechung infolge des äußeren Luftdruckes und eine Belegung des Trägers mit Wasserdampf keinen merkbaren Einfluß.

3.64 Ermittlung der Trägerlage

Da die optischen Konstanten von Nickel in Abhängigkeit von der Schichtdicke d untersucht werden sollten, war es nötig, Filme verschiedener Dicke unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen herzustellen. Nach jeder erfolgten Messung mußte die Zelle zwecks Filmablösung abgesprengt werden und der gesamte Pumpstand zum Ausheizen aus dem Ellipsometer herausgeführt werden. Die Erfahrung zeigte, daß sich bei all diesen Vorgängen die Trägerstellung um die horizontale Achse in der Größenordnung von $\frac{2}{10}^\circ$ bis $\frac{5}{10}^\circ$ verändern kann. Da es aber sehr schwierig ist, einen unter Vakuum stehenden Träger wieder exakt in die ursprüngliche Lage zu bringen, wurde vor jeder Messung nach dem Hineinfahren und Verschrauben des Pumpstandes, sowie einer Grobjustierung die Trägerstellung sehr genau vermessen. Dadurch war es möglich, Abweichungen von der Stellung des Trägers bezüglich der bereits durch den Polarisator festgelegten Einfallsebene zu ermitteln und bei der Berechnung von β entsprechend zu berücksichtigen.

Dazu stellt man den Polarisator auf 0° ; $\pm 0,25^\circ$; $\pm 0,50^\circ$ ein und mißt symmetrisch die Dunkelstellung ϕ_A des Analysators. Dann bildet man die Abweichung $\Delta = \phi_A - 90^\circ - \phi_p$. Trägt man ϕ_p gegen Δ auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 12). Ist der Träger exakt auf 90° eingestellt, so müßte die Gerade durch den Ursprung gehen. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse ergibt sich dann die Abweichung der Trägerstellung von der " Normrichtung " des Polarisators, die in Abb. 12 für zwei typische Beispiele dargestellt ist (2: $\Delta = - 0,18^\circ$; 1: $\Delta = + 0,08^\circ$).

3.65 Spannungsdoppelbrechung

Da die Zelle während der gesamten Messung unter Vakuum steht, lastet auf den eingeschmolzenen Quarzfenstern ein erheblicher Druck. Es ist nun denkbar, daß dies zu einer Spannungsdoppelbrechung führt, welche die Berechnung der optischen Konstanten verfälscht.

Um diesen Effekt abzuschätzen wurden Messungen unter Vakuum und bei belüfteter Meßzelle am Glasträger durchgeführt. Es ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen keinerlei Abhängigkeit.

3.66 Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit von Messungen an dünnen Filmen wird im wesentlichen von den Herstellungsparametern der Filme bestimmt (z. B. Aufdampftemperatur, Aufdampfgeschwindigkeit, Abstand Wendel - Träger, Vorbehandlung der Wendel, spannungsfreies Anpunkten der Wendel usw.), die schwer konstant zu halten sind. In der vorliegenden Arbeit soll insbesondere der Einfluß der Schichtdicke auf die optischen Konstanten studiert werden. Dazu ist eine sehr genaue Ermittlung der Filmdicke wünschenswert. Nach dem im Abschnitt 3.5 besprochenen Verfahren geschieht dies mit einer Genauigkeit von ca. 10%, welche im wesentlichen davon herrührt, daß die Fläche, von der das Nickel abgelöst wird, nur sehr ungenau abgegrenzt werden kann (vergl. Abb. 2). Die Genauigkeit der ellipsometrischen Messungen an der gerade noch erfaßbaren kurzwelligen UV-Grenze beträgt - wie bereits oben erwähnt - infolge der dort auftretenden Intensitätsschwäche und großen Lampenschwankungen maximal $\frac{2}{10}^{\circ}$. Trägt man diesen Ungenauigkeiten bei der Berechnung von n und K Rechnung, so erhält man für 2nK eine mittlere Abweichung von 5% - 10%, welche bei dünnen Filmen unter 100 Å noch erheblich ansteigt (30% - 40%).

4. Ermittlung der optischen Konstanten n und K

Um n und K aus den experimentellen ellipsometrischen Daten Δ und $\text{tg}\psi$ (Gl. (3.2), (3.3)) ermitteln zu können, betrachten wir den Zusammenhang dieser Größen mit der Schichtdicke d, den Brechungsindex n_3 der Unterlage und den Einfallswinkel ϕ_1 . Dabei wird angenommen, daß sowohl das Glas als auch die Filmoberfläche eben und parallel zueinander sind. Der aufgedampfte Film soll einen homogenen Aufbau aufweisen, also keine Anisotropien enthalten.

Aus dem Brechungsgesetz ergibt sich zunächst mit den in Abb. 13 angegebenen Bezeichnungen für den Brechungswinkel ϕ_2 (komplexe Größe)

$$\cos\phi_2 = \left[1 - \left(\frac{1}{\bar{n}_2} \sin\phi_1 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

mit $\bar{n}_2 = n_2 - iK_2$

Mit Hilfe der Fresnelformeln erhält man für die Reflexionskoeffizienten am Film parallel und senkrecht zur Einfallsebene

$$r_{12}^{\parallel} = \frac{\bar{n}_2 \cos\phi_1 - \cos\phi_2}{\bar{n}_2 \cos\phi_1 + \cos\phi_2} \quad (4.2)$$

$$r_{12}^{\perp} = \frac{\cos\phi_1 - \bar{n}_2 \cos\phi_2}{\cos\phi_1 + \bar{n}_2 \cos\phi_2} \quad (4.3)$$

und für die Reflexionskoeffizienten an der Glasunterlage

$$r_{23}^{\parallel} = \frac{n_3 \cos\phi_2 - \bar{n}_2 \cos\phi_3}{n_3 \cos\phi_2 + \bar{n}_2 \cos\phi_3} \quad (4.4)$$

$$r_{23}^{\perp} = \frac{\bar{n}_2 \cos\phi_2 - n_3 \cos\phi_3}{\bar{n}_2 \cos\phi_2 + n_3 \cos\phi_3} \quad (4.5)$$

mit $\cos\phi_3 = \left[1 - \left(\frac{\bar{n}_2}{n_3} \sin\phi_2 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.6)$

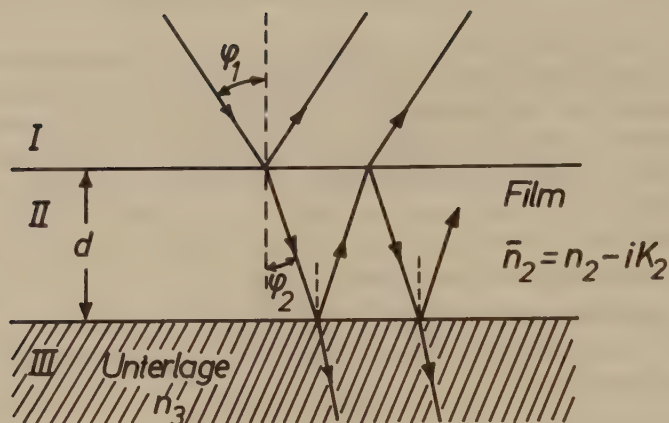


Abb.13 Reflexion an filmbedeckter Unterlage

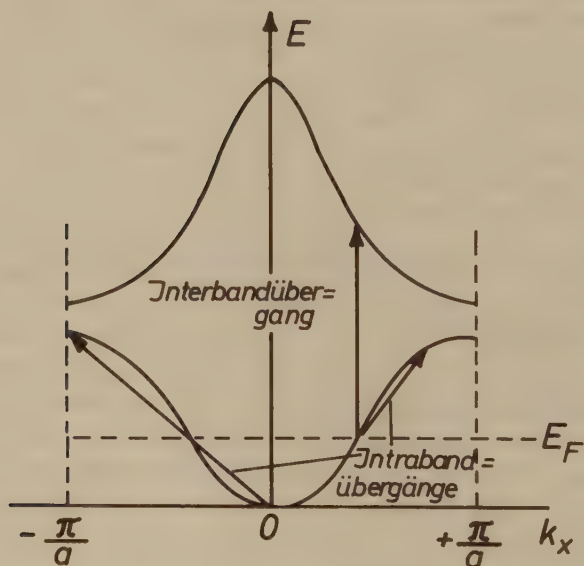


Abb.14 Bandübergänge im reduzierten Zonenschema eines Metalls (nach Hummel³⁸⁾)

Nun berücksichtigt man die Mehrfachreflexion (Abb. 13) am Übergang II/III bzw. II/I und summiert die einzelnen Beiträge unter Beachtung der Dämpfung und Phasenverschiebung auf. Man erhält dann als Werte für die Reflexionskoeffizienten bei unendlicher Mehrfachreflexion^{1, S. 151ff; 43}

$$R^{\parallel} = \frac{r_{12}^{\parallel} + r_{23}^{\parallel} e^D}{1 + r_{12}^{\parallel} r_{23}^{\parallel} e^D} \quad (4.7)$$

$$R^{\perp} = \frac{r_{12}^{\perp} + r_{23}^{\perp} e^D}{1 + r_{12}^{\perp} r_{23}^{\perp} e^D} \quad (4.8)$$

$$\text{mit } D = -4\pi i n_2 \frac{\cos \phi_2 \cdot d}{\lambda}$$

$$\text{nun gilt: } \frac{R^{\parallel}}{R^{\perp}} = \frac{E_{r_{\parallel}}/E_{e_{\parallel}}}{E_{r_{\perp}}/E_{e_{\perp}}}$$

Da im vorliegenden Fall stets $\phi_1 = 45^\circ$ erfüllt ist, gilt weiterhin $E_{e_{\parallel}} = E_{e_{\perp}}$ und damit:

$$\frac{R^{\parallel}}{R^{\perp}} = \frac{E_{r_{\parallel}}}{E_{r_{\perp}}} = \operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.9)$$

(Unter Berücksichtigung der Definition von Gl. (3.4) und (3.5))

Gl. 4.9 beschreibt die Abhängigkeit der gemessenen Größen ψ und Δ von den optischen Parametern. Durch Trennung von Real- und Imaginärteil folgt:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(n_2, K_2, d, \lambda, \phi_1, n_3) \\ \Delta &= \Delta(n_2, K_2, d, \lambda, \phi_1, n_3) \end{aligned}$$

λ und ϕ_1 werden konstant gehalten, n_3 ist bekannt, d wird analytisch bestimmt. Das Gleichungssystem reduziert sich also

auf zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\psi = \psi (n_2, K_2) \quad (4.10)$$

$$\Delta = \Delta (n_2, K_2) \quad (4.11)$$

Man löst dieses Gleichungssystem durch Iteration, indem man mit einem Startvektor $(n_2^0, K_2^0)^+$ anfängt und solange iteriert, bis die Differenzen $\psi (\text{exp.}) - \psi (\text{theoret.})$ und $\Delta (\text{exp.}) - \Delta (\text{theoret.})$ gleichzeitig kleiner werden als ein vorgegebenes ϵ (in unserem Fall wurde $\epsilon = 10^{-6}$ gewählt). Die numerische Auswertung erfolgte an einer CD 3300 des Rechenzentrums Erlangen-Nürnberg. Für die Iteration waren nur 20 - 30 Schritte erforderlich, sodaß sich für die Auswertung eines Versuchs mit ca. 40 (Δ, ψ) -Wertepaaren lediglich ein Zeitaufwand von 2 Minuten ergab.

5. Theoretische Grundlagen (Drude - Lorentz)

Die Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse erfolgt im wesentlichen mit Hilfe der Drude-Lorentz-Theorie, auf die deshalb im folgenden kurz eingegangen werden soll (eine eingehende Diskussion findet sich in^{49,50}).

Ausgangspunkt ist das Modell des freien Elektronengases. Im elektrischen Wechselfeld $\vec{E}$ des Lichtes führen die Elektronen periodische Bewegungen aus, die durch die Wechselwirkungen mit dem Gitter (Streuung an Phononen, Korngrenzen, Versetzungen, Stapelfehlern ect.) gehemmt werden. All diese Wechselwirkungen erfaßt man pauschal durch die Annahme einer einzigen, isotropen mittleren Stoßzeit τ bzw. einer mittleren freien Weglänge $l_0 = v \cdot \tau$ (v = Elektronengeschwindigkeit). In der Schwingungsgleichung für das freie Elektron ist also ein Dämpfungsglied $\gamma \cdot \dot{x}$ anzubringen, sodaß folgt:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = eE \quad (5.1)$$

wobei m = Elektronenmasse, e = Elektronenladung und E = der Betrag der elektrischen Feldstärke des Lichtes bedeuten.

+ aus Messungen optischer Konstanten am Nickel⁵²

γ berechnet sich zu^{38,S.23}

$$\gamma = \frac{N_F}{\sigma_0} e^2 \quad (5.2)$$

wird also im wesentlichen durch die Zahl der freien Elektronen/cm³ (N_F) und der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 festgelegt. Die Elongation x ist über die Polarisation P

$$P = N_F \cdot e \cdot x \quad (5.3)$$

und der aus den Maxwellgleichungen folgenden Relation

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + iK)^2 \\ &= 1 + 4\pi \frac{P}{E} \end{aligned} \quad (5.4)$$

unmittelbar mit der komplexen DK ϵ verknüpft (n = Brechungsindex, K = Absorptionsindex). Durch Trennung von Real- und Imaginärteil sowie mit Hilfe des Ansatzes $x = x_0 e^{i\omega t}$ in Gl. (5.1) bis (5.4) bekommt man die Drudeschen Formeln für die Polarisation $n^2 - K^2$ und Absorption $2nK$ des freien Elektrogases:

$$n^2 - K^2 = \epsilon_1 = 1 - \frac{v_1^2}{v^2 + v_1'^2} \quad (5.5)$$

$$2nK = \epsilon_2 = \frac{v_1'}{v} \frac{v_1^2}{v^2 + v_1'^2} \quad (5.6)$$

mit $v_1 = \sqrt{\frac{e^2 N_F}{\pi m}}$ Plasmafrequenz (5.7)

$$v_1' = \frac{v_1^2}{2\sigma_0} \quad \text{Stoßfrequenz} \quad (5.8)$$

Bezieht man auch gebundene Elektronen mit in die Betrachtung ein, wobei die Bindungskraft dem Hookeschen Gesetz gehorchen soll, so ist die Differentialgleichung (5.1) in folgender Weise zu modifizieren:

$$m\ddot{x} + \gamma' \cdot \dot{x} + f \cdot x = eE \quad (5.9)$$

Unter Beachtung der Gleichungen (5.2), (5.3) und (5.4) und durch Trennung von Real- und Imaginärteil erhält man als Lösung dieser Differentialgleichung:

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 = 1 + \frac{4\pi e^2 N_g (v_o^2 - v^2)}{4\pi^2 m (v_o^2 - v^2)^2 + \gamma' v^2} \quad (5.10)$$

$$\epsilon_2 = 2nK = \frac{2e^2 N_g \gamma' v}{4\pi^2 m (v_o^2 - v^2)^2 + \gamma' v^2} \quad (5.11)$$

mit $v_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m}}$ Eigenfrequenz (5.12)

Im allgemeinen Fall sollte das optische Verhalten eines **Metalls** also durch Berücksichtigung zweier "Sorten" von Elektronen, nämlich der gebundenen und der freien Elektronen zu beschreiben sein. Beide tragen zur Polarisation $n^2 - K^2$ und Absorption $2nK$ bei, so daß sich ϵ_1 und ϵ_2 durch Addition von Gl. (5.5), (5.6) und Gl. (4.10), (4.11) zu

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 = 1 - \frac{v_1^2}{v^2 + v_1'^2} + 4\pi e^2 m N_g \sum_i \frac{f_i (v_{oi}^2 - v^2)}{4\pi^2 m (v_{oi}^2 - v^2)^2 + \gamma_i'^2 v^2} \quad (5.13)$$

$$\epsilon_2 = 2nK = \frac{v_1'}{v} \frac{v_1^2}{v^2 + v_1'^2} + 2e^2 N_g \sum_i \frac{f_i v \gamma_i'}{4\pi^2 m (v_{oi}^2 - v^2)^2 + \gamma_i'^2 v^2} \quad (5.14)$$

ergeben. In Gl. (5.13) und (5.14) bringt die Summation zum Ausdruck, daß jedem Atom eine Zahl i von Oszillatoren mit je einer Oszillatorstärke f_i zuzuordnen ist, wobei der i -te Oszillator mit der Eigenfrequenz v_{oi} schwingen soll und die Dämpfungskonstante γ_i' hat.

Bei der quantenmechanischen Behandlung dieser Theorie³⁸ wird die zeitabhängige Schrödingergleichung für die gebundenen Elektronen mit Hilfe der Störungsrechnung gelöst. Die Lösung hat die gleiche Form wie die Gl. 5.13 und 5.14. Als Oszillatorstärke erhält man^{38, S.79}

$$f_i = \frac{4\pi m}{h} a_{ni}^2 \nu_{ni} \quad (5.15)$$

a_{ni} = Übergangswahrscheinlichkeit vom n-ten Band in das i-te Band

$h\nu_{ni}$ = Energie, die ein Elektron beim Übergang vom n-ten Band in das i-te Band absorbiert.

Bereits bei kleinen Frequenzen kann die Anregung der Elektronen (z.B. auf Grund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung) innerhalb eines Bandes stattfinden (Intrabandübergang). Dies entspricht dem Verhalten der freien Elektronen in der Drude-Theorie. Neben diesen Übergang können bei einer kritischen Frequenz auch Interbandübergänge auftreten, d. h. die Elektronen werden auf ein höheres Band gehoben (Abb. 14). Diese Übergänge sind den optischen Anregungen mit gebundenen Elektronen analog.

Bei vielen Metallen (z. B. Ni, Cu) überlagern sich Intra- und Interbandübergänge im sichtbaren und UV-Bereich, sodaß sie dort schwer zu trennen sind. Allgemein ist aber das Auftreten der Interbandübergänge an bestimmte Eigenschaften der Bandstruktur und der Symmetrie des Kristalls gekoppelt.

6. Meßergebnisse und Diskussion

Die wichtigsten Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Nickelfilme sind noch einmal in Tab. 1 zusammengestellt. Die Aufdampftemperatur AT betrug mit Ausnahme der Filme Nr. 5 und Nr. 6 (AT = 343 K) stets 77 K. Der Temperungszyklus wurde bereits in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben, wobei die Aufheiz- und Temperungszeiten stets genau konstant gehalten wurden.

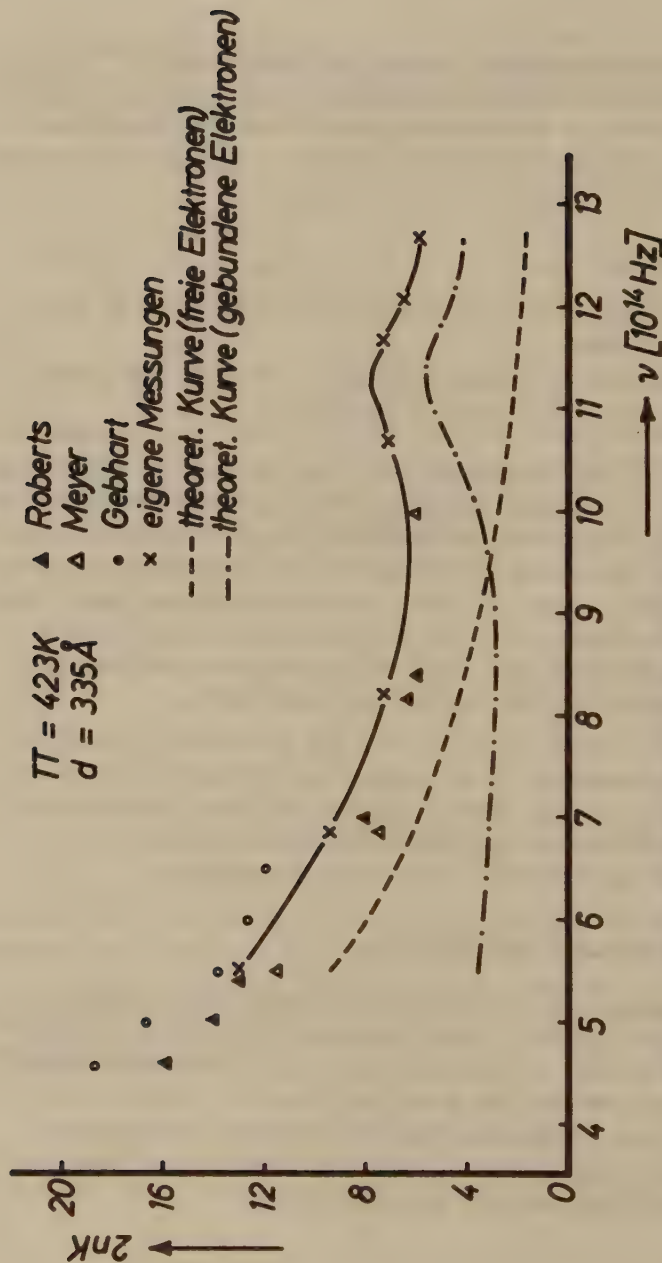


Abb.15 Frequenzabhängigkeit der Absorption bei einem ausgetemperten Nickelfilm (Tab.1, Film Nr.12)

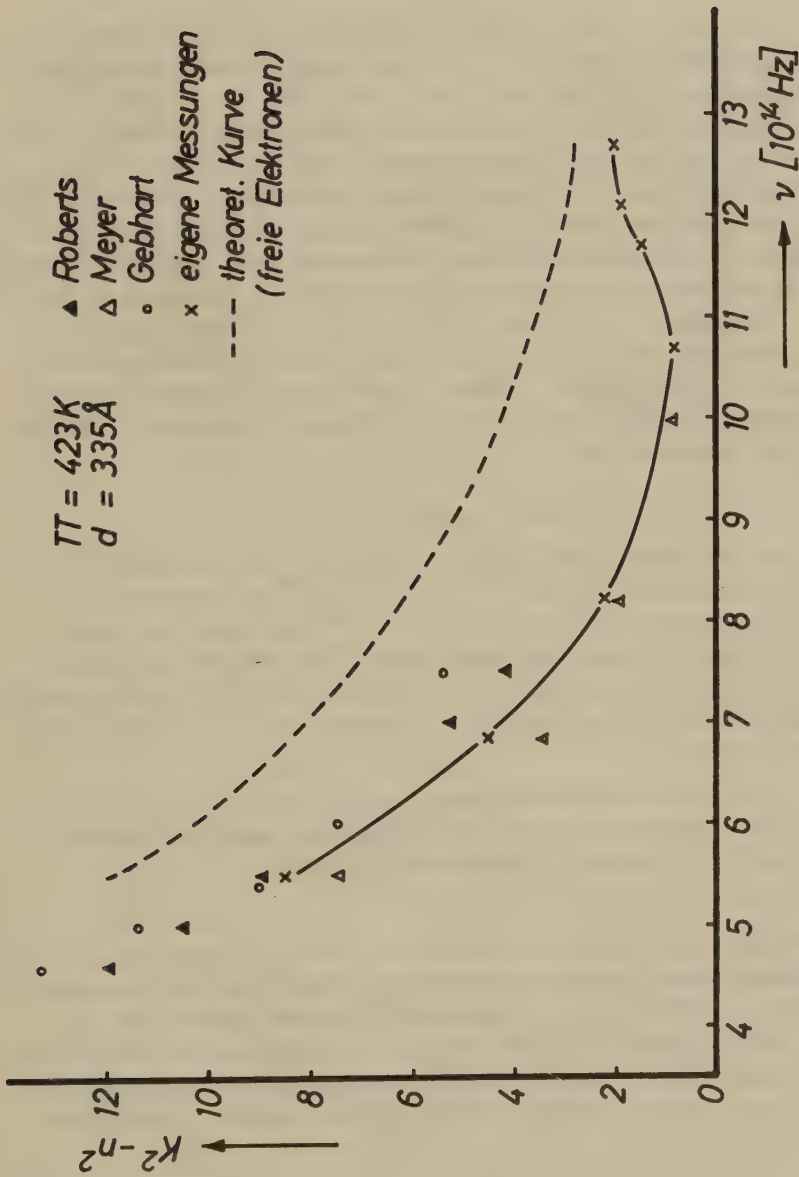


Abb. 16 Frequenzabhängigkeit der Polarisation bei einem ausgetemperten Nickelfilm (Tab. 1, Film Nr. 12)

6.1 Einfluß der Frequenz

In Abb. 15 und 16 ist die Abhängigkeit der Absorption $2nK$ und Polarisation $n^2 - K^2$ von der Frequenz ν für einen ausgetemperten Nickelfilm ($MT = 293$ K, $TT = 423$ K, $d = 335$ Å, Film Nr. 12 aus Tab. 1) aufgetragen. Man erkennt zunächst deutlich die Resonanzstelle bei $ca. 11,4 \cdot 10^{14}$ Hz $\hat{=}$ 4eV. Eine solche Resonanzstelle kann natürlich nicht mehr mit dem Modell des freien Elektronengases erklärt werden. Trotzdem soll zunächst die nach der Drude-Theorie zu erwartende Frequenzabhängigkeit berechnet werden. Dazu werden folgende Zahlenwerte in Gl. (5.7) eingesetzt: $n_{eff} = 0,6$; $N_{Ni} = 0,915 \cdot 10^{23}$ cm⁻³ (Anzahl der Ni-Atome pro cm³); $m = 9,11 \cdot 10^{-28}$ g (freie Elektronenmasse); $\rho_0 = 6,7$ µΩcm⁵¹ (spez. Widerstand des kompakten Nickels bei Raumtemperatur). Mit diesen Zahlenwerten berechnet sich die Plasmafrequenz ν_1 zu :

$$\nu_1 = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \hat{=} 1500 \text{ Å}$$

was mit den Ergebnissen anderer Autoren gut übereinstimmt²⁸; für die Stoßfrequenz $\nu'_1 = \nu_1^2 \cdot \frac{1}{2} \rho_0 = 6 \cdot 10^{13}$ Hz. Für das Beispiel einer Lichtfrequenz von $8,2 \cdot 10^{14}$ Hz, erhält man aus den Drude-Gleichungen den Wert $2nK \approx 0,465$. Der Meßwert (Abb. 15) liegt jedoch bei $2nK = 7,3$, also mehr als eine Größenordnung höher. Beim Vergleich der $(n^2 - K^2)$ -Werte ergeben sich ähnliche Diskrepanzen.

Eine bessere Übereinstimmung erhält man, wenn man in Gl. (5.5 und 5.6) statt der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 die Wechselstromleitfähigkeit einsetzt, die durch³⁸

$$\sigma = n \cdot K \cdot \nu \quad (6.1)$$

definiert ist. Man bekommt dann die in Abb. 15 gestrichelt eingezeichneten theoretischen Kurven. Bildet man die Differenz $(2nK)_{exp.} - (2nK)_{theoret.}$, so ergibt sich die zusätzlich in der Abb. 15 strichpunktierte Kurve. Auf Grund der in Gl. (5.13, 5.14) enthaltenen Additivität der von den verschiedenen Elektroden herrührenden Anteile, wäre diese Kurve dann den gebundenen

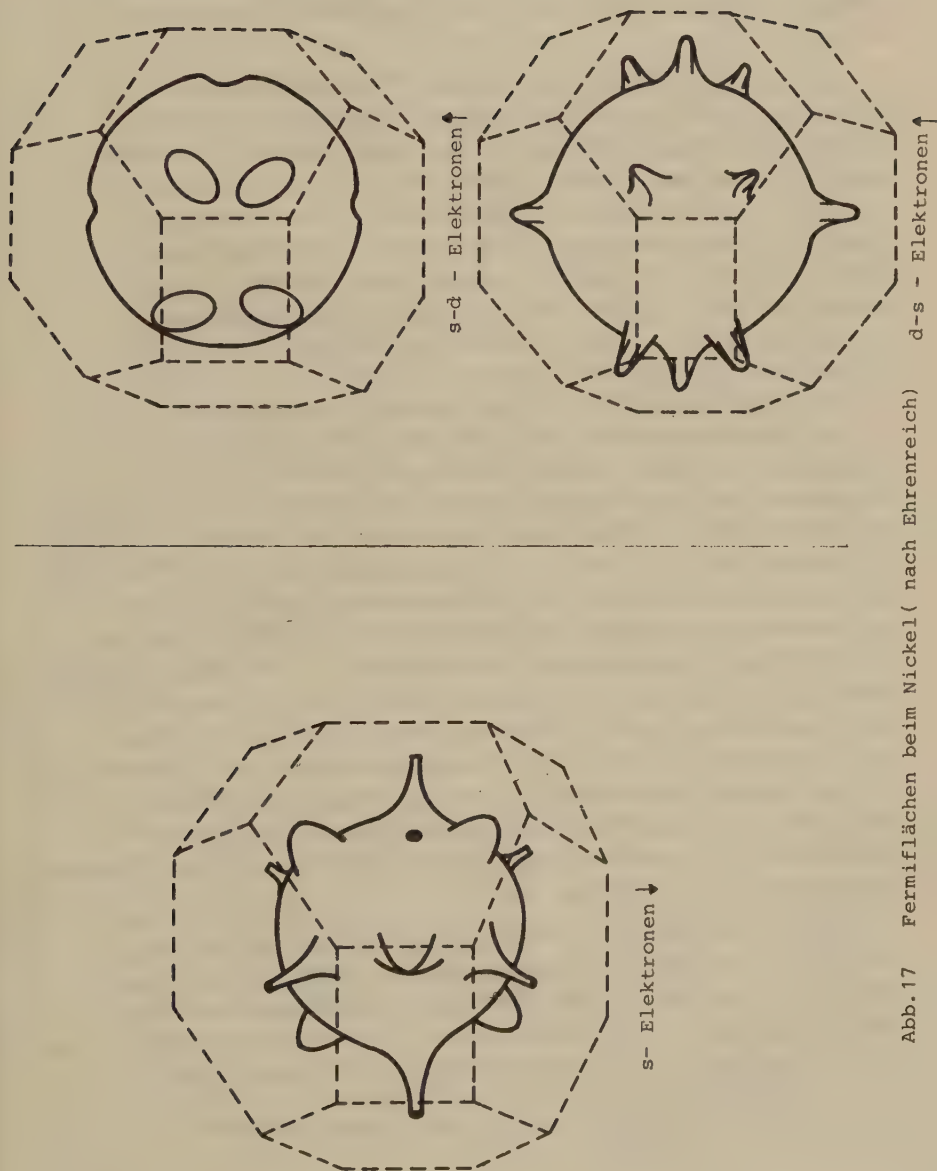


Abb.17 Fermiflächen beim Nickel (nach Ehrenreich)

Elektronen zuzuordnen. Allerdings ist diese Deutung etwas unbefriedigend, weil man die Gleichstrom- durch Wechselstromleitfähigkeiten ersetzt und dazu σ über experimentelle Daten bestimmt.

Nach einem Vorschlag von Roberts⁵² genügen zur Deutung allein die Drude-Lorentz-Gleichungen, wenn man nur mehrere Arten von freien und gebundenen Elektronen annimmt. Im Bereich des Bändermodells ist diese Annahme bei Nickel durchaus plausibel^{28,53}. Die Fermifläche des Nickels ist für die "spin-down"-Elektronen topologisch gleich der von Kupfer, berührt also die $[111]$ -Flächen der Brillouinzone und hängt durch Kontaktstellen ("Hälse") in $[111]$ -Richtung zusammen. Der größte Teil der Oberfläche besteht aus "Bäuchen", die in $[100]$ -Richtung ausgebuchtet und in $[110]$ -Richtung ein wenig eingedrückt sind²⁸ (Abb. 17). Zustände der unterschiedlichen Gebiete auf der Fermifläche sind nun mit Elektronen unterschiedlich ausgeprägter Symmetrie besetzt, die Hälse vorwiegend mit p-Elektronen, die Bäuche mit s-Elektronen. Als Folge der Austauschwechselwirkung erhält man eine Aufspaltung des 3d-Bandes, was im wesentlichen zu 3 "Arten" von Elektronen führt (vergl. Abb. 17). Die "spin-down"-Elektronen verhalten sich vorwiegend s-elektronenartig (kupferähnlich). Die Fermifläche der "spin-up"-Elektronen kann man in zwei Fermiflächen aufteilen. Die "grübchenartige" Fermifläche verhält sich s-elektronenartig in $[110]$ -Richtung und d-elektronenartig in allen anderen Richtungen (s-d-Elektronen), die "ausgebuchtete" Fermifläche s-elektronenartig in $[100]$ -Richtung und d-elektronenartig in allen anderen Richtungen. Strenggenommen müßten auch noch lochartige Zustände im d-Band berücksichtigt werden, doch tragen diese zur Deutung der optischen Konstanten nur unwesentlich bei²⁸.

Auf Grund dieser Vorstellungen ist es naheliegend, zur Deutung der optischen Konstanten über die Drude-Lorentz-Gl. drei Arten von freien Elektronen mit verschiedenen Gleichstromleitfähigkeiten σ_1 und Stoßfrequenzen ν_1 zu verwenden. Die Drude-Lorentz-Gl. (5.13, 5.14) nehmen dann folgende Form an:

$$n^2 - K^2 = 1 - 2 \sum_{i=1}^3 \frac{v_i' \cdot \sigma_i}{v^2 + v_i'^2} + 4\pi e^2 m N_g \sum_j \frac{f_j (v_{oj}^2 - v^2)}{4\pi m^2 (v_{oj}^2 - v^2)^2 + \gamma_j^2 v^2} \quad (6.2)$$

$$2nK = 2 \sum_{i=1}^3 \frac{v_i'}{v} \cdot \frac{v_i' \cdot \sigma_i}{v^2 + v_i'^2} + 2e^2 N_g \sum_j \frac{f_j v \gamma_j'}{4\pi m^2 (v_{oj}^2 - v^2)^2 + \gamma_j^2 v^2} \quad (6.3)$$

$$\text{mit } v_i'^2 = v_i' \cdot 2\sigma_i \quad \text{und} \quad \sigma_o = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \quad (6.4)$$

σ_o = Gesamtstromleitfähigkeit

Roberts prüfte diese Gleichungen durch Vergleich mit Meßwerten, die er am kompakten Nickel erhalten hatte. Diese Meßwerte (und die der anderen Autoren) sind in Abb. 15 und 16 zusätzlich eingetragen. Man erkennt, daß sich gegenüber den in der vorliegenden Arbeit an Nickelfilmen erhaltenen Werte keine großen Unterschiede ergeben. Roberts zeigte nun, daß er bei geeigneter Wahl von 11 Parametern v_i' , σ_i ($i = 1, 2, 3$) und f_j , v_{oj} , γ' ($j = 1, 2$) die Meßpunkte zufriedenstellend beschreiben konnte. Er erhielt dann die in der folgenden Tabelle 2 wiedergegebenen Zahlenwerte.

Temperatur	88 K	298 K
σ_1 Hz	$12,3 \cdot 10^{17}$	$12,3 \cdot 10^{16}$
σ_2 Hz	$33 \cdot 10^{14}$	$33 \cdot 10^{14}$
σ_3 Hz	$17,6 \cdot 10^{14}$	$17,6 \cdot 10^{14}$
σ_o Hz	$12,35 \cdot 10^{17}$	$12,8 \cdot 10^{16}$
v_1' Hz	$0,51 \cdot 10^{12}$	$0,51 \cdot 10^{13}$
v_2' Hz	$4,3 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14}$
v_3' Hz	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$

Tab.2: Maximal angepasste
Parameterwerte (nach Roberts)

$\nu = 5,5 \cdot 10^{14}$ Hz $T = 88$ K	
$(2nK)_1$	10^{-2}
$(2nK)_2$	4,56
$(2nK)_3$	4,9
$(K^2 - n^2 - 1)_1$	- 4,16
$(K^2 - n^2 - 1)_2$	- 5,85
$(K^2 - n^2 - 1)_3$	- 2,7

Tab.3: Optische
Konstanten von Nickel
berechnet nach Gl. (6.2)
und (6.3)

Wenn auch die Zuverlässigkeit der angegebenen Zahlenwerte nicht überschätzt werden sollte, so sieht man doch, daß z.B. die "spin-up"-Elektronen eine viel geringere Beweglichkeit als die kupferähnlichen s-Elektronen haben, so daß fast die gesamte Leitfähigkeit von den s-Elektronen herrührt. Die tiefere Ursache für diesen Effekt ist wohl darin zu sehen, daß die "spin-down"-Elektronen nicht in die unbesetzten "spin-up"-d-Zustände gestreut werden können.

Man muß sich darüber im klaren sein, daß sich die Verhältnisse bei den 2nK-Werten genau umkehren können, daß dort also unter bestimmten Bedingungen der Beitrag der von der s-d-Wechselwirkung herrührt, überwiegen kann. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Frequenzbereich ist dies tatsächlich der Fall, wie der Tab.3 entnommen werden kann.

6.2 Einfluß der Meßtemperatur

Wie aus dem Beispiel der Abb. 18 ersichtlich hat die Meßtemperatur in dem von uns untersuchten Frequenzbereich kaum einen Einfluß auf die optischen Konstanten. Dies ist auf den ersten Blick überraschend, da sich ja die Gleichstromleitfähigkeiten in den betrachteten Temperaturintervall (77 K bis 423 K) erheblich ändern. Die genaue Analyse zeigt aber, daß nur der Beitrag der s-Elektronen zu einer Temperaturabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit führen kann. Entsprechend braucht bei der Diskussion der durch die Meßtemperatur hervorgerufenen Änderung der optischen Konstanten nur der erste Term ($i = 1$) der Gl. (6.2) und (6.3), berücksichtigt werden. In dem betrachteten Frequenzbereich ist $\nu \gg \nu_1'$ ($\nu = 55 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \gg 0,51 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$). Daher vereinfacht sich der "s-Term" der Gl. (6.2) und (6.3) zu:

$$n^2 - K^2 = 1 - 2 \frac{\nu_1' \sigma_1}{\nu^2} \quad \text{und} \quad 2nK = 2 \frac{\nu_1'}{\nu} \frac{\nu_1' \sigma_1}{\nu^2} \quad (6.5)$$

Da das Produkt $\nu_1' \cdot \sigma_1$ nach Gl. (5.8) gleich dem Quadrat der Plasmafrequenz und deshalb unabhängig von der Meßtemperatur ist,

$\circ \lambda = 2480 \text{ \AA}$
 $\Delta \lambda = 3654 \text{ \AA}$
 $\times \lambda = 5460 \text{ \AA}$

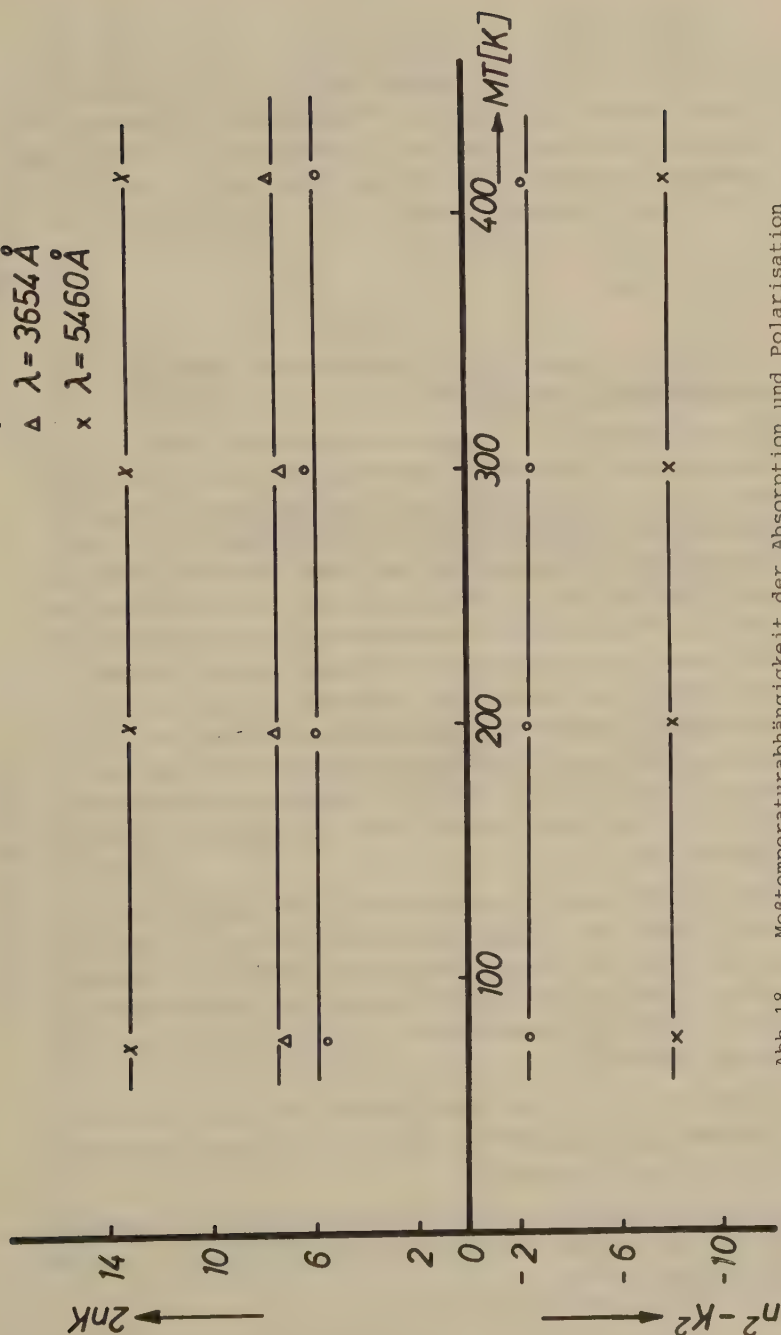


Abb. 18 Meßtemperaturabhängigkeit der Absorption und Polarisation für einen ausgetemperten Nickelfilm (Tab. 1, Film Nr. 9)

kann sich auch $n^2 - K^2$ nicht ändern. Bei 2nK ist aber wegen $v \gg v_1'$ der "s-Term" praktisch Null, so daß auch die Absorption 2nK temperaturunabhängig sein muß. Zu beachten ist jedoch, daß im Infraroten und auch im sehr kurzwelligen UV ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$) sich die Verhältnisse infolge der Terme (in Gl. (6.2) und Gl. (6.3))

$$\frac{v_1' \sigma_1}{v^2 + v_1'^2} \quad \text{und} \quad \frac{v_1'}{v}$$

durchaus ändern können, also eine Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten zu erwarten ist⁵⁴.

Um diesen Sachverhalt genauer zu studieren, wurde an einem gut ausgetemperten Nickelfilm (Film Nr. 7 in Tab. 1) die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Meßtemperatur MT bei verschiedenen Frequenzen untersucht. Aus der Abb. 19 ist ersichtlich, daß die Absorption 2nK etwas temperaturabhängig ist, vor allem bei höheren Frequenzen. Die beiden bei den Meßtemperaturen 408 K und 77 K vermessenen Kurven schneiden sich bei der grünen Quecksilberlinie. Messungen anderer Autoren⁷¹ zeigen, daß hier ein Umkehrpunkt ("X-Punkt") vorliegt, d. h. an diesem Punkt wechselt der Temperaturkoeffizient von 2nK sein Vorzeichen. Zudem wird die Absorptionsbande mit steigender Temperatur flacher und zu kürzeren Frequenzen hin verschoben. Ein ähnliches Verhalten - jedoch nicht so ausgeprägt - zeigt die Polarisation $K^2 - n^2$.

Legt man das Modell von Roberts zu Grunde (vgl. Abschnitt 6.1), dann dürfte sich 2nK in dem Frequenzbereich $v = 5,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ bis $v = 12 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ nicht meßbar ändern, so daß zur Deutung der Temperaturabhängigkeit andere Mechanismen herangezogen werden müssen. Im wesentlichen werden in der Literatur vier Möglichkeiten aufgeführt:

a) Vergrößerung des Gitterparameters als Folge des Temperaturanstiegs. Dieser Effekt ist jedoch nach Johnson⁷² zu klein, um die Änderungen zu erklären.

b) Verschmierung des Fermi-niveaus mit steigender Temperatur. Auch dies ist - wie aus der Festkörperphysik bekannt - nur ein Effekt zweiter Ordnung.

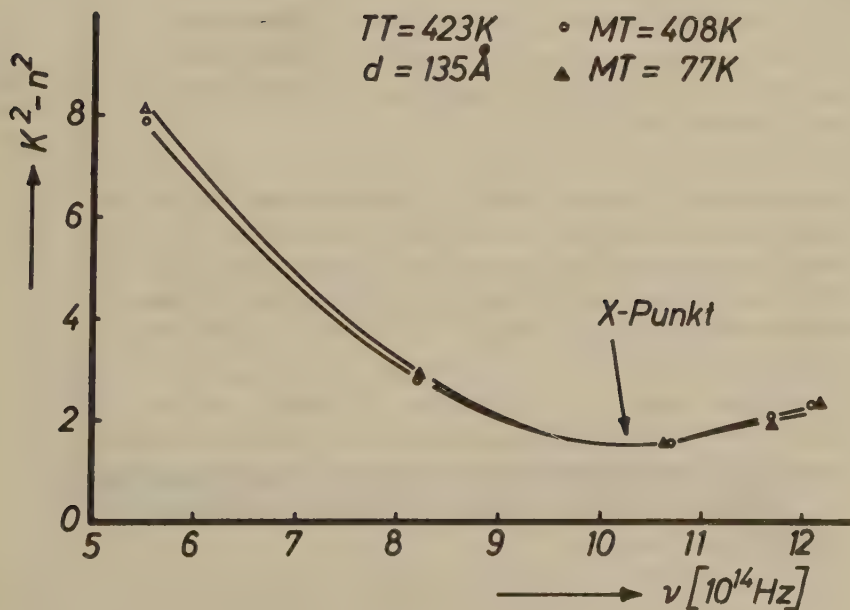
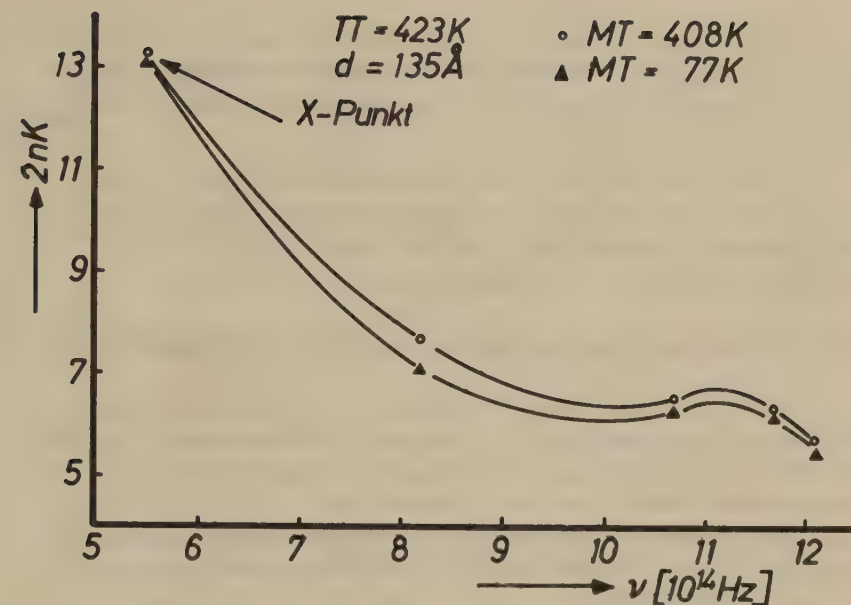


Abb.19 Einfluß der Meßtemperatur auf die optischen Konstanten (Tab.1, Film Nr.7)

c) Die Phononen nehmen mit wachsender Temperatur zu, wodurch die Wahrscheinlichkeit für indirekte Bandübergänge erhöht wird. Nach Muto⁷³ ist die Absorption durch indirekte Übergänge proportional zur Temperatur.

d) Auch eine Störung der Plasmaschwingungen bei höheren Temperaturen wäre denkbar; doch kann dies beim Nickel in dem untersuchten Frequenzbereich ausgeschlossen werden, da die Plasmafrequenz bei $21 \cdot 10^{14}$ Hz liegt.

6.3 Einfluß der Temperungstemperatur und der Schichtdicke

Der Einfluß der Temperungstemperatur auf die optischen Konstanten wurde zwischen 77 K und 423 K bei sämtlichen Nickelfilmen und verschiedenen Wellenlängen gemessen. Die Meßtemperatur bewirkte keine merklichen Veränderungen (Abschnitt 6.2) und brauchte deshalb während der Messung nicht unbedingt konstant gehalten zu werden. Die Abb. (20a) und (20b) zeigen, daß bei dicken Filmen $2nK$ und $K^2 - n^2$ bis etwa $T = 250$ K unverändert bleiben, bei hohen Temperungstemperaturen aber erheblich ansteigen. Die maximale Zunahme $\Delta(2nK) = (2nK)_{\max} - (2nK)_0$ hängt noch von der Lichtfrequenz ab, und zwar in der Weise, daß $\frac{\Delta(2nK)}{(2nK)_0}$ in erster Näherung konstant ist. Analoges gilt für $K^2 - n^2$.

Bei sehr dünnen Filmen ($< 100 \text{ \AA}$) bleiben die Meßwerte $2nK$ auch beim Übergang zu hohen Temperungstemperaturen nahezu konstant, dagegen ändert sich $K^2 - n^2$.

Trägt man die optischen Konstanten nicht gegen die Temperungstemperatur, sondern gegen die Schichtdicke auf, so werden diese Ergebnisse noch deutlicher. Aus den Abb. 20a und 21a erkennt man wiederum den Anstieg von $2nK$ und $K^2 - n^2$ mit zunehmender Temperung bei dicken Filmen. Bei dünnen Filmen erfolgt der Anstieg nur noch für $K^2 - n^2$, während $2nK$ konstant bleibt (Abb. 20a, 20b).

Die von Mayer⁵⁵ an sehr dicken ($d = 2000 \text{ \AA}$) Nickelfilmen bei ca. 10^{-6} Torr Restgasdruck gemessenen optischen Konstanten zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperungstemperatur. Bezüglich der Schichtdickenabhängigkeit wurden von Marton

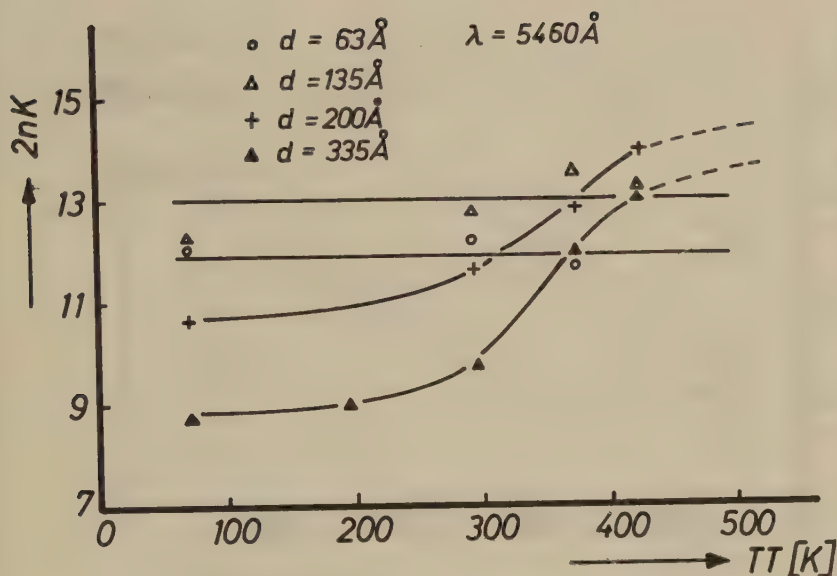


Abb. 20a

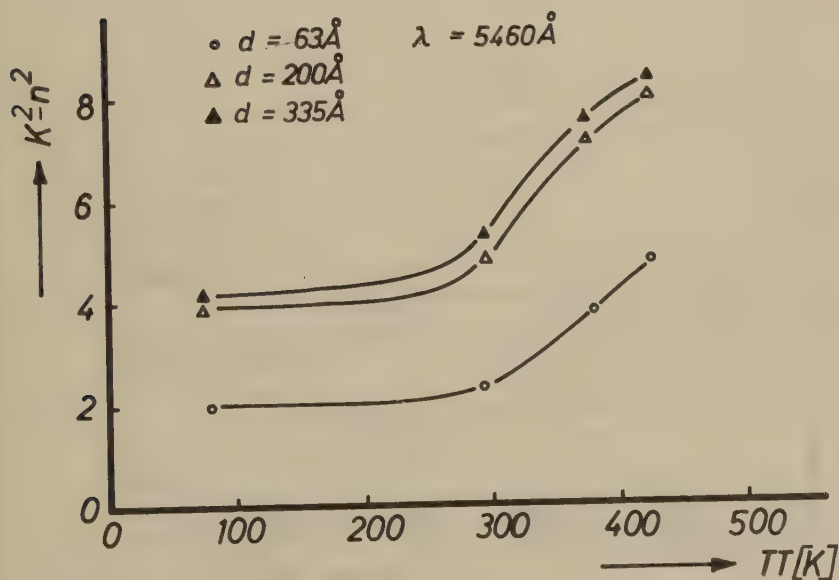


Abb. 20b

Einfluß der Temperatur auf
die optischen Konstanten

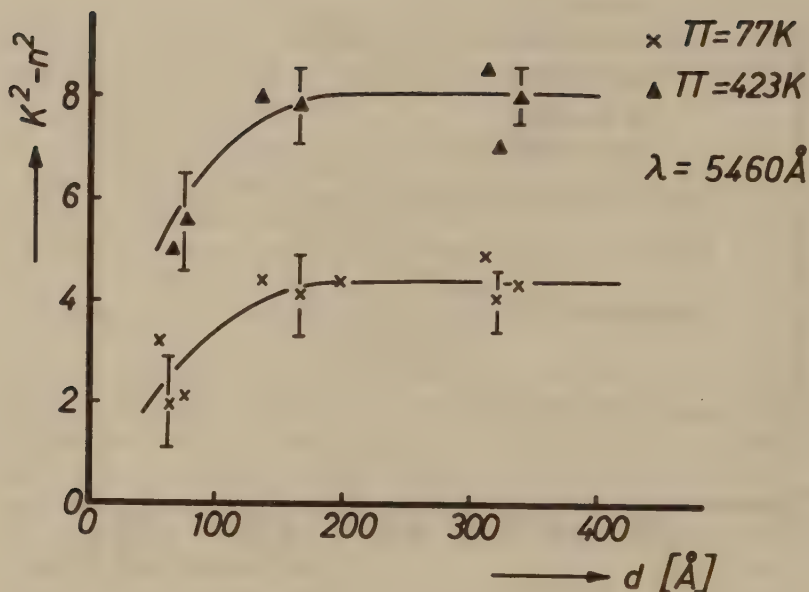


Abb. 21a

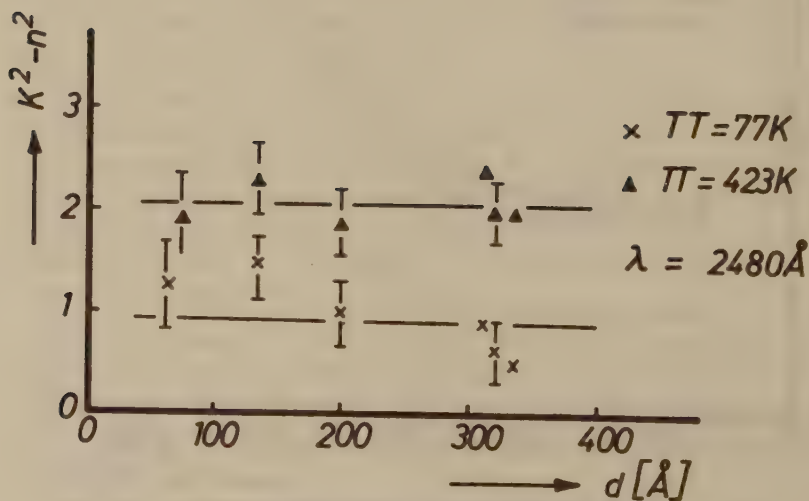


Abb. 21b Einfluß der Schichtdicke auf die Polarisation bei verschiedenen TT und Wellenlängen

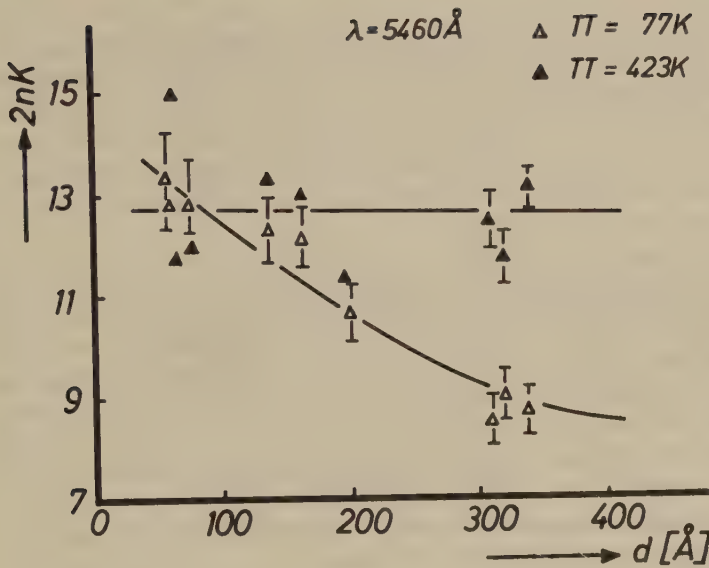


Abb. 22a

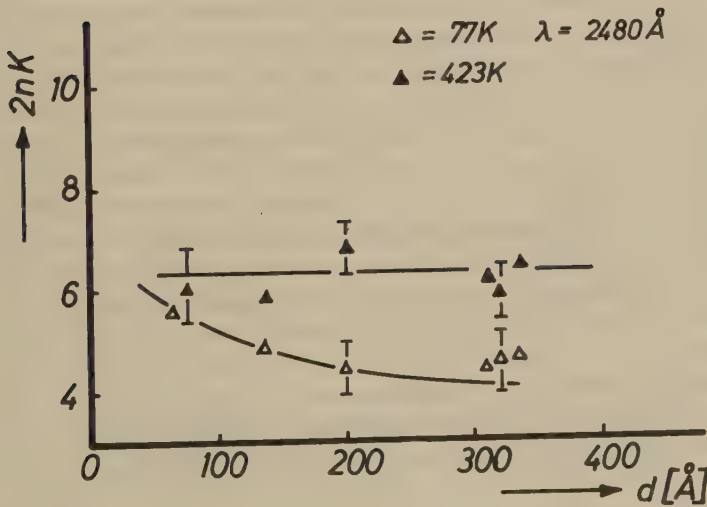


Abb. 22b Einfluß der Schichtdicke auf die Absorption
bei verschiedenen TT und Wellenlängen

und Schlesinger⁵⁶ ebenfalls Untersuchungen an dünnen, bei $5 \cdot 10^{-7}$ Torr aufgedampften Nickelfilmen durchgeführt. Sie fanden jedoch einen starken Abfall der optischen Absorption 2nK mit abnehmender Schichtdicke. Bei diesen Messungen ist allerdings zu berücksichtigen, daß zur Schichtdickenbestimmung eine auf optische Reflexionsmessungen ermittelte Dicke d verwendet wurde, welche gegenüber der analytisch bestimmten Dicke in jedem Fall zu hoch ausfällt.

Eine Deutung der gemessenen Abhängigkeiten der optischen Konstanten von den Herstellungsparametern wie Schichtdicke und Temperaturtemperatur könnte man mit Hilfe der Drude-Lorentz-Gleichungen über eine Erniedrigung der Stoßfrequenzen ν_i versuchen. Die Plasmafrequenzen ν_i werden sich kaum mit der Schichtdicke d und der Temperaturtemperatur TT ändern, da sie nur von N_f (Zahl der freien Elektronen pro cm^3) und der Elektronenmasse m abhängen (vgl. Gl. (4.7)), die aber nach Ergebnissen anderer Autoren⁵⁷ als konstant anzusehen sind. In dem von uns betrachteten Frequenzbereich spielt wegen $\nu \gg \nu_i$ die Streuung der "s"-Elektronen keine wesentliche Rolle bei der Berechnung der optischen Konstanten (vgl. Abschnitt 6.1). Deshalb erscheint eine Deutung mit Hilfe der Drude-Theorie nur möglich, wenn die Streuung der "s - d"- und "d - s"-Elektronen schichtdicken- bzw. temperaturabhängig angenommen wird. Erhöht man die Stoßfrequenzen ν_2' und ν_3' in geeigneter Weise, so ließen sich die erhaltenen Kurven erklären. Unbefriedigend bei dieser Deutung bliebe jedoch, daß nach Abschnitt 5.2 die Phononen auf die "s - d"- und "d - s"-Elektronen keinen Einfluß haben, während die durch die Temperatur bestimmte Fehlordnung eine erhöhte Streuung der "s - d"- und "d - s"- Elektronen bewirken sollte. Für das Auftreten einer derartigen Wechselwirkung müßte man eine Änderung der Bandstruktur mit der Temperatur fordern, was sich aber theoretisch und experimentell kaum abstützen läßt. Denkbar erscheint lediglich eine Beeinflussung der Bandstruktur durch Umorientierung der einzelnen Kristallite in den Filmen. Da sich mit zunehmender Temperatur und Schichtdicke in Nickelfilme vorzugsweise $[111]$ -orientierte Kristallite⁸ ausbilden, müßte man mit dem Auftreten zusätzlicher Intrabandüber-

gänge rechnen²⁸. Nicht zu verstehen wäre aber, daß $2nK$ mit zunehmender Schichtdicke gemäß Abb. 22a und 22b abnimmt, während gleichzeitig eine Zunahme mit steigender Temperatur gefunden wird (Abb. 20a und 20b). Zur weiteren Klärung dieses Problems wäre es wohl notwendig, daß entsprechende Untersuchungen an unterschiedlich orientierten Nickeleinkristallen ausgeführt werden.

Auf ähnliche Schwierigkeiten bei der Anwendung der Drude-Lorentz-Theorie auf Meßergebnisse, die an dünnen Metallfilmen erhalten wurden, stießen auch andere Autoren. Es fehlt deshalb in der Literatur nicht an Versuchen, durch geeignete Erweiterung der Modellvorstellungen oder Ansätze, die die strukturellen Besonderheiten der Filme in Rechnung stellen, die vorhandenen Diskrepanzen zu erklären. In diesem Zusammenhang werden im wesentlichen folgende Modelle behandelt:

- a) Beschreibung zweier Filmbereiche unterschiedlicher Fehlordnung durch zwei verschiedene Stoßfrequenzen $\nu_1^{'a}$ und $\nu_1^{'b}$ 58.

Aus Messungen des elektrischen Widerstandes^{2 - 7}, röntgenographischen Daten^{8, 9} und elektronenmikroskopischen Aufnahmen⁵⁹ weiß man, daß ungetemperte Nickelfilme aus nahezu würfelförmigen Kristalliten mit einer Kantenlänge von ca. 50 Å aufgebaut sind. Zwischen den Kristalliten (Korngrenzen) befinden sich beim Nickel eingebaute Fremdgase und Fehlstellen, die eine Störschicht von etwa 1 - 3 Atomlagen bilden. Nagel⁵⁸ beschreibt diese zwei Gebiete verschiedener Ordnung durch zwei Arten von Elektronen verschiedener Stoßfrequenzen $\nu_1^{'a}$ und $\nu_1^{'b}$, die sich aber nur auf "s"-Elektronen beziehen sollen. Eine Änderung der optischen Konstanten infolge Temperatur kann nach diesem Modell nur von einer Änderung der Stoßfrequenz $\nu_1^{'b}$, die den Korngrenzen zugeordnet wird, herrühren. Somit sind für die optischen Konstanten folgende Terme relevant:

$$K^2 - n^2 = \frac{\nu_1^{'2}}{(\nu_1^{'b})^2 + \nu^2} \quad \text{und} \quad 2nK = \frac{\nu_1^{'b}}{\nu} \cdot \frac{\nu_1^{'2}}{(\nu_1^{'b})^2 + \nu^2} \quad (6.6)$$

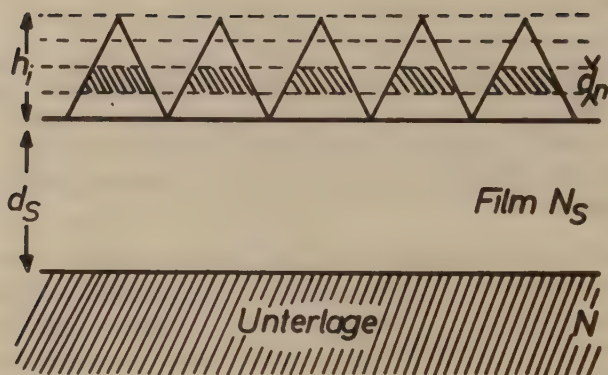


Abb.23 Pyramidenmodell einer rauhen Oberfläche

Durch passende Wahl der Stoßfrequenz v_1^b für getemperte und ungetemperte Nickelfilme lassen sich die Änderungen der optischen Konstanten bei dicken Filmen im Rahmen dieses Modells durchaus verstehen.

Bei sehr dünnen Filmen kann man davon ausgehen, daß sich beim Hochtempern die Korngrenzen nur unwesentlich ändern⁶⁰. Das bedeutet aber auch, daß sich bei dünnen Filmen bei Temperung die Stoßfrequenzen nur leicht erniedrigen können. Berücksichtigt man dies in Gl. (6.6), so ergibt eine Abschätzung für $K^2 - n^2$ Änderungen von etwa 1,5, für $2nK$ dagegen weniger als 0,2. Dies entspricht durchaus dem enthaltenen Meßergebnis (Abb. 20a, 20b). Allerdings vermag dieses Modell nicht oder nur unzureichend die experimentell beobachtete Schichtdickenabhängigkeit (Abb. 21, 22) zu erklären.

b) Einfluß der makroskopischen Oberflächenrauigkeit

Bei den optischen Konstanten muß man nun in Betracht ziehen, daß die Eindringtiefe des Lichtes im sichtbaren Bereich etwa $150 \text{ \AA}$ beträgt, d. h. die gemessene Information wird nicht nur vom Volumen, sondern auch von der Oberfläche mitbestimmt, so daß man den Einfluß der Makrorauigkeit zu berücksichtigen hätte. Mc Crackin⁶¹ erfaßt die Oberflächenrauigkeit durch quadratische Pyramiden der Höhe h_i (= Rauigkeit). Die gesamte Oberflächenschicht der Höhe h_i wird nun in viele Einzelschichten der Dicke $d_n = \frac{h_i}{n}$ zerlegt (Abb. 23) und für jede solche Schicht ein q_n -Wert berechnet (q_n = Volumenanteil des Filmmaterials an der Oberfläche relativ zum Vakuum). Nach einer Theorie von Garnett⁶³ ermittelt man einen komplexen Brechungsindex N_n aus dem Brechungsindex N_s des Filmmaterials über die Beziehung

$$\frac{N_n^2 - 1}{N_n^2 + 2} = q_n \cdot \frac{N_s^2 - 1}{N_s^2 + 2} \quad (6.7)$$

Die Gleichungen in Abschnitt 4 werden nun auf n Schichten der Dicke $d_n = \frac{h_i}{n}$ mit dem Brechungsindex N_n und der Unterlage der Dicke d_s mit N_s angewandt. Daraus erhält man eine neue Phasen-

verschiebung Δ' und Amplitudenverhältnis ψ' , aus welchen man durch abermalige Anwendung der Gl. (3.16) und (3.17) ein korrigiertes n und K bekommt. Bei Rauigkeiten von $50 - 80 \text{ \AA}$ ($= h_1$) ergeben sich danach⁶¹ Änderungen von ca. 2, sowohl für $2nK$ als auch für $K^2 - n^2$. Da die Temperung auf die Makrorauigkeit bei dünnen Filmen einen geringeren Einfluß haben sollte⁷, als bei dicken Filmen, ist so auch verständlich, daß sich beim Tempern dünner Filme $2nK$ wenig ändert. Allerdings dürfte sich auch für $K^2 - n^2$ keine Änderungen bemerkbar machen, was dem experimentellen Befund der Abb. 21a widerspricht.

- c) Berücksichtigung vom Korngrenzen und Fehlordnungsbereichen durch Annahme eines Volumenerfüllungsfaktors $q \neq 1$ ⁶².

Um den Einfluß der Korngrenzen und Fehlordnungsbereiche auf die optischen Konstanten zu studieren, wendet Hunderi⁶² die Maxwell-Garnett-Gleichungen⁶³ auf ungetemperte Metallfilme an. Die Korngrenzen werden dabei als Ellipsoide der Dicke $5 \text{ \AA}$ und einer Kantenlänge, welche der Kristallitgröße entspricht, gleichgesetzt. Für die Verteilung der Plasmafrequenzen von Korngrenze zu Korngrenze wird eine Gaußkurve mit dem Schwerpunkt des kompakten Materials verwendet. Die Interbandübergänge sollen sich im Bereich der Korngrenzen nicht ändern. Die drei Parameter der Korngrenzen in diesem Modell⁶² sind somit: die Größe der Korngrenzen, die Breite W der Plasmafrequenzen in der Gaußkurve und die Relaxationszeit der Elektronen. Rechnungen von Hunderi zeigen, daß bei Vergrößerung der Korngrenzen durchaus eine Erhöhung der optischen Konstanten zu erwarten ist. Diese Erhöhung führt aber auch zu zusätzlichen Plasmafrequenzen an den Korngrenzen.

Keines dieser drei Modelle vermag allein die Ergebnisse zu erklären. Modell a) liefert zu niedrige Werte bei den dicken Filmen und kann die Schichtdickenabhängigkeit der optischen Konstanten nicht richtig deuten. Nach Modell b) dürften für $K^2 - n^2$ während der Temperung keine Änderungen auftreten. Modell c) schließlich beschreibt die Änderungen der optischen Konstanten ähnlich wie a) und weist daher die gleichen Mängel auf.

Eine einheitliche Beschreibung der gemessenen Effekte ist aber durch eine Kombination der beiden Modelle a), b) bzw. b), c) möglich. Dies erscheint insofern verständlich, als die bei optischen Konstanten erhaltenen Informationen gleichzeitig von der Oberfläche und vom Volumen des Metalls stammen.

6.4 Vergleich mit photoelektrischen Daten

Interessant ist ein Vergleich der hier ellipsometrisch bestimmten Absorption K mit photoelektrisch an gleichen Nickelfilmen ermittelten Mengenkonstanten. Die Mengenkonstante charakterisiert im wesentlichen die Zahl der pro eingestrahlt Lichtquant erzeugten Photoelektronen, wobei einerseits die Reflexion des Lichts an der Filmoberfläche, andererseits die Absorption des Lichts in dem Film sowie eine Reihe anderer Effekte, wie etwa die Austrittstiefe der erzeugten Elektronen, der Einfluß der Oberflächenrauigkeit etc., eine Rolle spielen. Man kann deshalb nachprüfen, inwieweit die gemessene Schichtdicken- und Temperungsabhängigkeit der Absorption unmittelbar die bereits früher von Wölfig⁷⁴ ermittelten, entsprechenden Abhängigkeiten der Mengenkonstanten zu erklären vermag.

Wie Abb. (24) zeigt, fällt die Mengenkonstante mit abnehmender Schichtdicke d stark ab. Dieser Abfall wurde von Wölfig mit Hilfe des Lambertschen Gesetzes in der folgenden Form beschrieben

$$I_a = I_e (1 - e^{-K' \cdot d_{\text{eff.}}}) \quad (6.8)$$

$$\text{mit } K' = \frac{4\pi K}{\lambda}, \quad d_{\text{eff.}} = \frac{d}{\cos \alpha} \quad \text{und} \quad M \sim I_a$$

I_a = Intensität des absorbierten Lichtes

I_e = Intensität des eindringenden Lichtes

K' = Absorptionskonstante

M = Mengenkonstante des Films

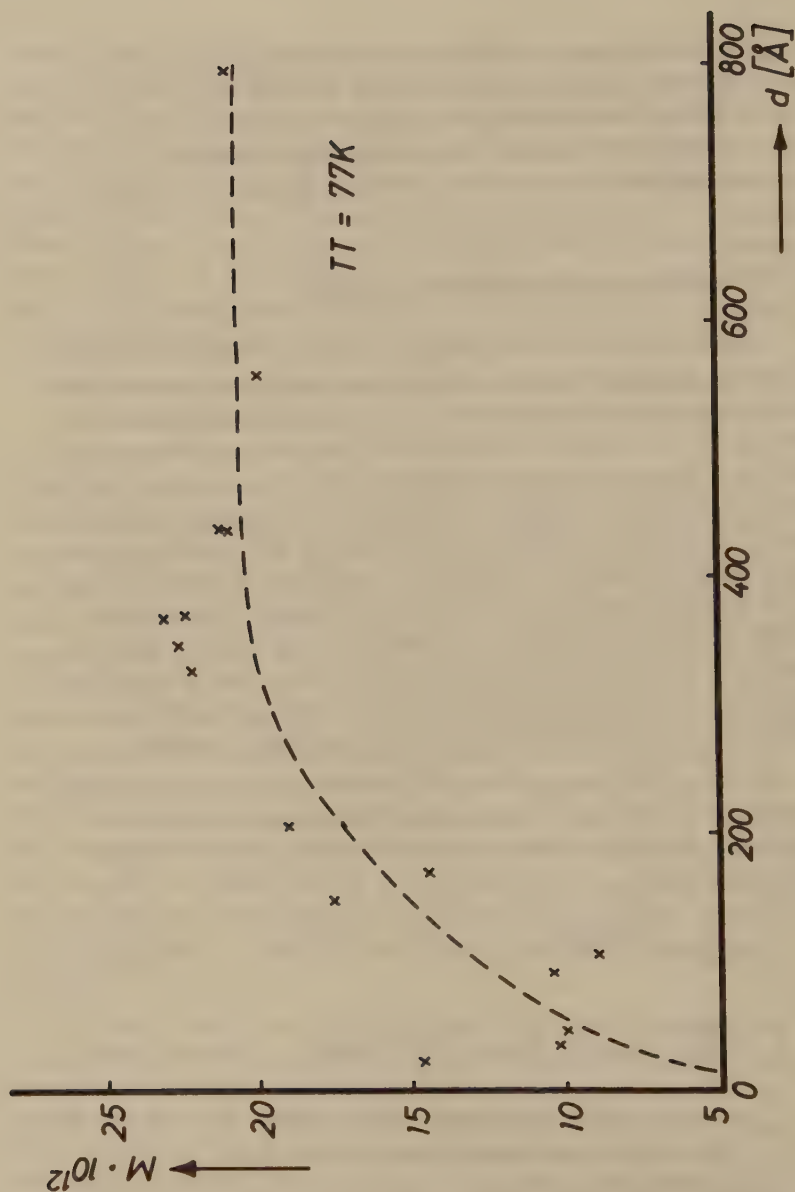


Abb. 24 Abhängigkeit der Mengenkonstanten von der Schichtdicke (nach Wölfling)

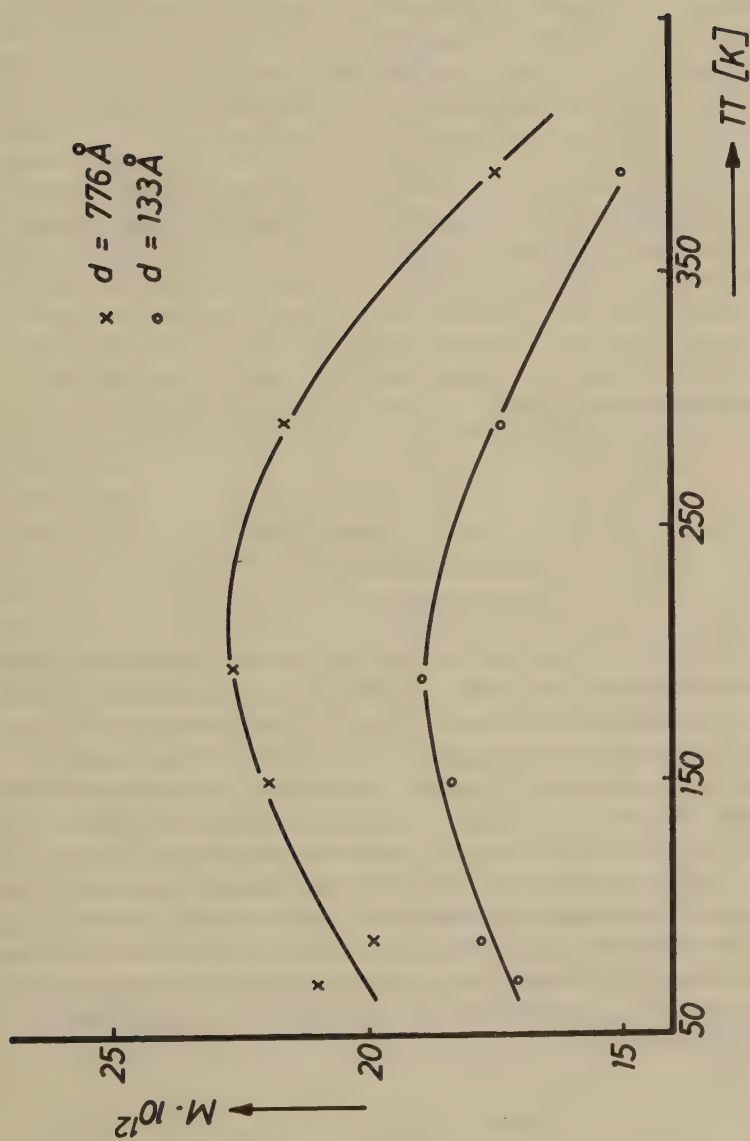


Abb. 25 Abhängigkeit der Mengenkonstanten von der Temperatur (nach Wölfling)

wobei eine von der Schichtdicke unabhängige Absorptionskonstante K' angenommen wurde. Abb.(22b) zeigt, daß diese Annahme strenggenommen nicht zulässig ist. Vielmehr ändert sich der Absorptionsindex K und damit auch die Absorptionskonstante K' im Bereich zwischen $100 \text{ \AA}$ und $300 \text{ \AA}$ merklich. Setzt man jedoch den aus Abb.(22b) entnommenen mittleren K' -Wert von $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ein, so erhält man mit Hilfe der Gl.(6.8) den in Abb.(22b) als gestrichelte Kurve eingezeichneten Zusammenhang, der die Meßwerte im wesentlichen beschreibt.

Bei Veränderung der Temperungstemperatur zeigte sich, daß die Mengenkonstante (Abb.25) mit zunehmender Temperungstemperatur zunächst anwächst, bei 200 K ein Maximum durchläuft und danach monoton abfällt. Wölfling führte diesen Verlauf sowohl auf eine Änderung der Lichtreflexion an der Filmoberfläche, als auch auf einer Änderung der Lichtabsorption im Filminnern zurück. Bekanntlich³⁸ ist die in eine Metalloberfläche bei senkrechter Inzidenz eindringende Lichtintensität I_e gegeben durch

$$I_e = I_0(1-r) = I_0 \left[1 - \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \right] \quad (6.9)$$

I_0 = einfallende Lichtintensität

r = Reflexionsvermögen

Nach Abb.(21b) und Abb.(22b) erhält man im Falle eines ungetemperten Films ($d = 300 \text{ \AA}$) für $(K^2 - n^2)_{77K} = 1$ und $(2nK)_{77K} = 4$, für einen getemperten Film $(K^2 - n^2)_{423K} = 2$ und $(2nK)_{423K} = 6$. Daraus errechnet sich $K_{77K} = 1.6$, $n_{77K} = 1.25$ und $K_{423K} = 2.04$, $n_{423K} = 1.47$. Mit Gl.(6.9) ergibt sich somit für das Reflexionsvermögen $r_{77K} = 0.34$ und $r_{423K} = 0.42$, d.h. aber, daß das Absorptionsvermögen $a = 1-r$ bei der Temperung um etwa 20% abnimmt. Dies bedeutet, daß die Anzahl der in den Film eindringenden Photonen beim getemperten Film kleiner ist als beim ungetemperten. Als Folge davon sinkt der Photostrom bei der Temperung und damit fällt die Mengenkonstante. Das würde den in Abb.(25) gezeigten Abfall der Mengenkonstante oberhalb 200 K erklären.

Allerdings geht aus Abb.(20a) deutlich hervor, daß die Zunahme von $2n_K$ mit steigender Temperungstemperatur erst oberhalb 300 K stattfindet - was auch im kurzwelligen UV gilt -, während nach Abb.(25) die Mengenkonstante bereits oberhalb 200 K abfällt. Auch wird die Temperungsabhängigkeit der $2n_K$ -Werte stark von der Schichtdicke beeinflusst (Abb.20a), während das bei der Mengenkonstanten nur in geringem Ausmaß beobachtet wird. Offensichtlich reicht also allein die Berücksichtigung der unter dem Einfluß der Temperung sich ändernden Lichtreflexion für eine Deutung der Mengenkonstanten nicht aus. Ähnliche Diskrepanzen erhält man, wenn man die Temperungsabhängigkeit der Mengenkonstanten gemäß Gl.(6.8) auf eine Änderung der Absorption zurückzuführen versucht.

6.5 Einfluß der CO-Belegung

Zum Studium des Einflusses der Gasadsorption auf die optischen Konstanten wurden als Adsorbens gutausgetemperte Nickelfilme ($AT = TT = 353\text{ K}$, $MT = 298\text{ K}$) von ca. $120\text{ \AA}$ Dicke gewählt. Die Belegung wurde zunächst aufgrund der Gasmenge, die die jeweils verwendeten Ampullen (vergl. Abschnitt 3.4) enthielten, unter Berücksichtigung der effektiven Filmoberfläche abgeschätzt. Eine genaue Ermittlung der Belegung erfolgte dann durch Widerstandseichung. Dieses Verfahren konnte deshalb verwendet werden, da für die oben erwähnten Herstellungsbedingungen die Belegungsabhängigkeit des Filmwiderstandes im System Ni/CO von Wenzel³⁶ sehr genau vermessen wurde.

In Abb.(26) ist sowohl die Änderung der ellipsometrisch bestimmten Phasenverschiebung als auch die Widerstandserhöhung gegen die Menge des aus den Ampullen zugegebenen Gases $n_{\text{Amp.}}$ aufgetragen. Die gleichzeitig gemessene Änderung des Amplitudenverhältnisses war so gering (maximal $\pm \frac{2}{100}$), daß auf eine Auswertung verzichtet wurde. Für den bei der höchsten Belegung erhaltenen Meßpunkt der Abb.(26b) betrug der Gleichgewichtsdruck über dem Film erst ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, so daß die Größe $n_{\text{Amp.}}$ im gesamten untersuchten Bereich ein relatives

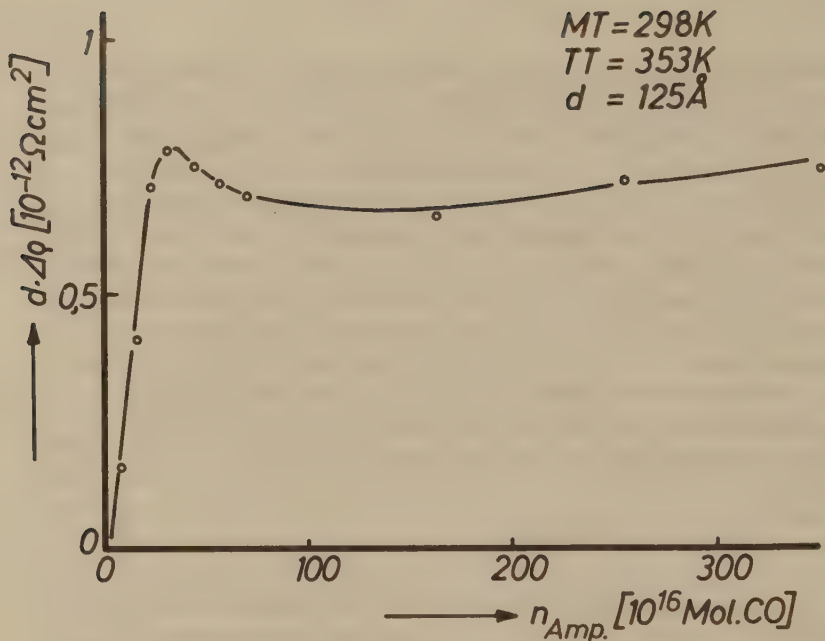


Abb. 26a Einfluß der CO-Ampullenmenge auf die Widerstandserhöhung

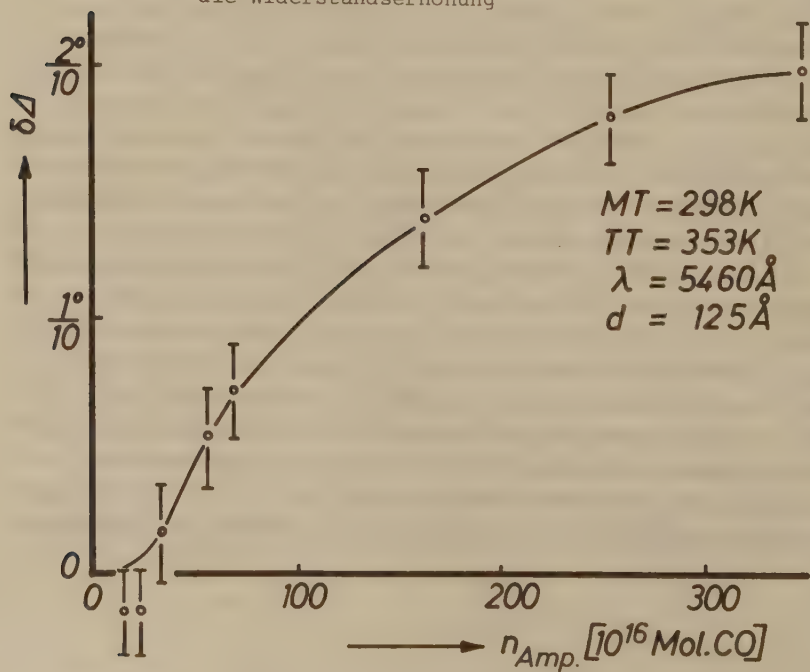


Abb. 26b Einfluß der CO- Ampullenmenge auf die Phasenverschiebung

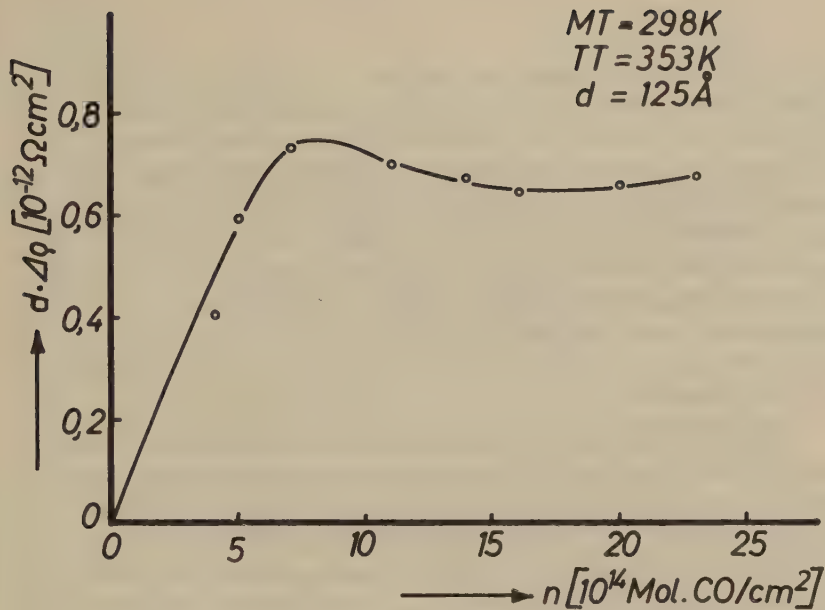


Abb. 27a

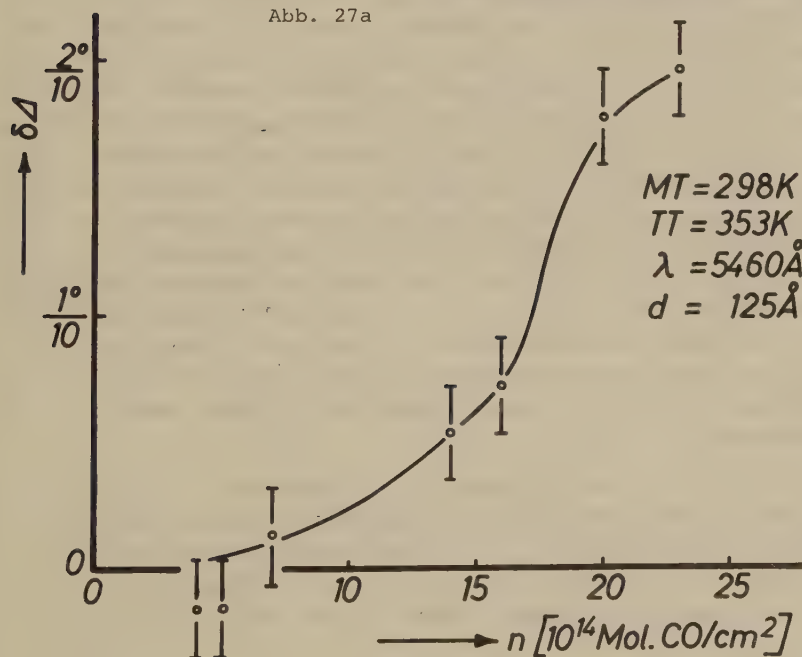


Abb. 27b

Einfluß der CO-Belegung auf
die Phasenverschiebung

Maß für die Belegung darstellen sollte.

Die genaue Bestimmung der Belegung erfolgte mit Hilfe der in Abb. (27a) gezeigten Eichkurve³⁶. Die so erhaltene Belegungsabhängigkeit der Phasenverschiebung Δ zeigte dann den in Abb. (27b) dargestellten Verlauf. Erstaunlich ist, daß eine merkliche Änderung der Δ -Werte erst dann zu beobachten ist, wenn die Widerstandserhöhung bereits ihren Maximalwert erreicht hat. Diese Änderung der Δ -Werte ist praktisch gleichbedeutend mit einer Erniedrigung von $2nK$ um ca. 0.1. Die genaue Auswertung zeigt weiter, daß die Polarisierung K^2-n^2 nahezu konstant bleibt.

Eine Möglichkeit zur Deutung dieser Effekte könnte wiederum in der Anwendung der Drude-Lorentz-Gleichungen gesehen werden. Nach Abb. (27a) ändert sich der Widerstand bei der CO-Belegung um maximal 3%. Dieses Ergebnis kann nicht auf eine Änderung der Plasmafrequenz³ zurückgeführt werden, so daß eine Beeinflussung der Stoßfrequenzen ν_i (vergl. Abschnitt 6.3) angenommen werden muß. Nach Tabelle 2 liefern die "s"-Elektronen den Hauptbeitrag zur Leitfähigkeit. Wegen $\nu \gg \nu_1$ kann dieser Term jedoch die optischen Konstanten keinesfalls in einer meßbaren Größenordnung verändern. Da bei CO-Adsorption die d-Lücken des Nickels aufgefüllt werden, liegt es nahe, auch eine Änderung der Stoßfrequenzen der "d-s"- oder "s-d"-Elektronen mit in die Betrachtung einzubeziehen. Es ergeben sich dann zwar Abweichungen der optischen Konstanten in der gewünschten Größenordnung, doch zeigt die Rechnung, daß in diesem Fall $2nK$ nahezu konstant bleiben sollte, während K^2-n^2 mit zunehmender Belegung um 0.1 abnehmen sollte. Eine Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Meßergebnisse läßt sich im Rahmen dieses Modells somit nicht durchführen.

Bootsma und Meyer verwendeten bei Halbleitern zur Deutung der Δ - und ψ -Änderungen bei Gasadsorption ein makroskopisches Schichtenmodell⁶⁴. Das adsorbierte Gas wird als eine Schicht der Dicke d mit einem reellen Brechungsindex n_a ohne Dispersion behandelt, wobei n_a nach Clausius-Mossotti

$$\frac{n_a^{2-1}}{n_a^{2+2}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{d_a} \theta \cdot N \quad (6.10)$$

berechnet werden kann⁶⁵. Dabei bedeuten α die Polarisierbarkeit des adsorbierten Moleküls, d_a den Van der Waalsdurchmesser des Moleküls, N die Zahl der adsorbierten Moleküle pro cm^2 und θ der Belegungsgrad. Für CO erhält man bei Vollbelegung ($\theta = 1$) mit $N = 2 \cdot 10^{15}$ Molekel/ cm^2 (Abb. 27), $d_a = 3,8 \text{ \AA}$ ⁶⁶, $\alpha = 1,92(\text{\AA})^3$ einen Wert für n_a von 1,63. Das gekoppelte Gleichungssystem (4.10), (4.11) wird also durch eine weitere Schicht der Dicke $d \approx d_a$ mit dem Brechungsindex $n_a = 1,63$ erweitert. Löst man dieses System unter Verwendung der optischen Konstanten des reinen Nickelfilms nach Δ und ψ auf, so ergibt sich nur eine geringfügige ψ -Änderung, während Δ eine Erniedrigung um $0,2^\circ$ erfährt. Dies entspricht etwa dem hier gemessenen Verhalten von Δ und ψ . Eine merkliche Änderung des Amplitudenverhältnisses $\text{tg} \psi$ infolge Gasadsorption würde nach Meyer⁶⁷⁻⁶⁹ nur dann auftreten, wenn sich auch die optischen Konstanten in der Oberfläche ($5 - 10 \text{ \AA}$) des Metalls ändern. Dies wäre mit einer entsprechenden Änderung der Bandstruktur und damit der Leitfähigkeit in diesem Bereich verknüpft, was in der Tat von verschiedenen Autoren^{4,70} (Sachtler-Modelle der Demetallisierung) angenommen wird. Die hier vorgelegten Ergebnisse der optischen Messungen widersprechen aber, wie aus dem Gesagten hervorgeht, diesem Demetallisierungsmodell in eindeutiger Weise.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst eine Meßzelle entwickelt, die eine ellipsometrische Untersuchung der aufgedampften Filme unter Ultrahochvakuumbedingungen ermöglichte.

Untersucht wurden dann die optischen Konstanten reiner und mit Kohlenmonoxid belegter Nickelfilme in Abhängigkeit von der Wellenlänge ($2300 \text{ \AA} - 5460 \text{ \AA}$), der Schichtdicke ($40 \text{ \AA} - 350 \text{ \AA}$), der Meßtemperatur ($77 \text{ K} - 400 \text{ K}$) und der Temperungstemperatur ($77 \text{ K} - 423 \text{ K}$).

Bei der Deutung der Wellenlängen- und Meßtemperaturabhängigkeit zeigte sich, daß die Drude-Lorentz-Theorie des freien Elektronengases nur dann ausreicht, wenn man drei Arten von Elektronen mit verschiedenen Stoßfrequenzen verwendet. Eine solche Beschreibung entspricht der beim Nickel auftretenden Überlappung von 4s- und 3d-Band unter Berücksichtigung der Spinwechselwirkung.

Zur Erklärung der Temperungs- und Schichtdickenabhängigkeit der optischen Konstanten mußten sowohl Oberflächen- als auch Volumeneffekte herangezogen werden. Beide Effekte wurden durch geeignete Rechenmodelle erfaßt, wobei stets die Maxwell-Garnett-Gleichung eine zentrale Rolle spielte.

Ein Vergleich mit photoelektrischen Daten deutet darauf hin, daß der Einfluß der Absorption $2nK$ auf die Mengenkonzstante nur gering sein kann.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an Nickelfilme beobachtete man nur kleine Änderungen in der Phasenverschiebung Δ , während das Amplitudenverhältnis $\tan \Psi$ etwa konstant blieb. Die genaue Analyse zeigte, daß sich dies mit einem Schichtenmodell des adsorbierten Gases richtig deuten läßt und ein "Demetallisierungseffekt" oberflächennaher Bereiche auszuschließen ist.

Lebenslauf

8. 7. 1941 : Geboren in Hof/Saale als Sohn des Tierarztes Dr. Hugo Ritz und seiner Ehefrau Marie-Luise, geb. Vogel
- 1948 - 1953 : Besuch der Volksschule in Hof
- 1953 - 1959 : Besuch der Oberrealschule in Hof bis zur Mittleren Reife
- 1959 - 1962 : Abitur auf dem 2. Bildungsweg
- Okt. 1962 : Reifeprüfung an der Oberrealschule/Fürth
- Okt. 1962 : Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fach Physik
- April 1965 : Vordiplomprüfung
- Mai 1965 : Immatrikulation an der Universität Hamburg
- Nov. 1967-
Nov. 1968 : Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg (Desy) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Lehmann
- Nov. 1968 : Diplom-Physiker-Hauptprüfung
- Dez. 1968-
Juni 1970 : Referendariat für das Höhere Lehramt in den Fächern Physik und Mathematik in Hamburg
- Juni 1970 : 2. Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien
- Juni 1970-
Okt. 1971 : Studienrat z.A. für Physik und Mathematik am Gymnasium Uhlenhorst-Barmbek in Hamburg
- Okt. 1971 : Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation im Institut für Physikalische Chemie II unter der Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann
- ab März 1972: Wissenschaftlicher Assistent

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990